

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert Jean RENOUPREZ

Ingénieur E. S. C. I. L. — Licencié ès-sciences

Première Thèse

ETUDE THÉORIQUE et PRATIQUE de la DIFFUSION
CENTRALE des RAYONS X.

APPLICATION à l'EXAMEN de la TEXTURE
d'ECHANTILLONS d'OXYDE de NICKEL

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 7 Novembre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE
A. GUINIER
Ch. EYRAUD
B. IMELIK
D. WEIGEL

Président

} Examineurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert Jean RENOUPREZ

Ingénieur E. S. C. I. L. — Licencié ès-sciences

Première Thèse

**ETUDE THÉORIQUE et PRATIQUE de la DIFFUSION
CENTRALE des RAYONS X.**

**APPLICATION à l'EXAMEN de la TEXTURE
d'ECHANTILLONS d'OXYDE de NICKEL**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 7 Novembre 1964 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTE
A. GUINIER
Ch. EYRAUD
B. IMELIK
D. WEIGEL

Président

} Examineurs

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA
GAUTHIER H.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN	MM. JAFFARD
de LARAMBERGUE	DOUIN
SOLLAUD	EYRAUD H.
MENTZER	DEJARDIN
MOUSSA	VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD - BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PRETTRE	Chimie industrielle	PERES	Physiologie
COURTY	Chimie-Physique	MESNARD	Electronique
KUHNER	Botanique	GRANDMONTAGNE	Physique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	BOUTILLIER	Minéralogie
PARIS	Chimie minérale	IAFOUCRIERE	Physique nucléaire
AUMERAS	Chimie	DREUX	Chimie organique
COLONGE	Chimie organique	TEICHNER	Chimie industrielle
JANDN	Physique générale	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
FLANDRIN	Géologie appliquée	MERLIN	Chimie analytique
BERNARD	Physique industrielle	DUFAY M.	Physique de l'Atmosphère
DUFAY J.	Astronomie	FRAISSE	Mathématiques
NIGON	Zoologie expérimentale	LUBET	Physiologie
GAUTHIER H.	Géologie générale	PHILBERT	Physique nucléaire
WAUTIER	Zoologie	COHEN-ADAD	Chimie
CHOPIN	Chimie biologique	DAVID L.	Géologie générale
CUEILLERON	Chimie	CHANEL	Psychophysiologie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD C.	Chimie-Physique appliquée	DEPRAZ	Physique nucléaire
SARAZIN	Physique nucléaire	GAUTHIER J.	Chimie

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME	Physique	Melle MAITROT	Physique
FERON	Mathématiques	MM. GEVIN	Géologie générale
LAFOREGUE	Physique	PONASSE	Mathématiques
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.	d'INCAN	Physique
UZAN	Physique S. P. C. N.	LEFEBVRE	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée	PERNET	Mathématiques
GINET	Zoologie	CHERY	Physique
ASCH	Physique	BERGEON	Physique C. S. U.
MICHEL P.	Minéralogie	Melle GAUTHERON	Chimie biologique
DUCKET	Biologie végétale		

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale	MM. MICHEL G.	Biochimie
MM. MARTEL	Mécanique	LEBRETON	Biologie végétale
MATHIEU	Mécanique des Fluides	DAVID J.	Biologie animale
ERBELA	Physique	TOUSSET	Chimie propédeutique
DESCOTES	Chimie organique	FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD P.	Mathématiques	PICARD C.	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique	SCHMITT	Physique M. P. C.
DEMARCO	Géologie générale		

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant,



A Monsieur IMELIK

Directeur de Recherches

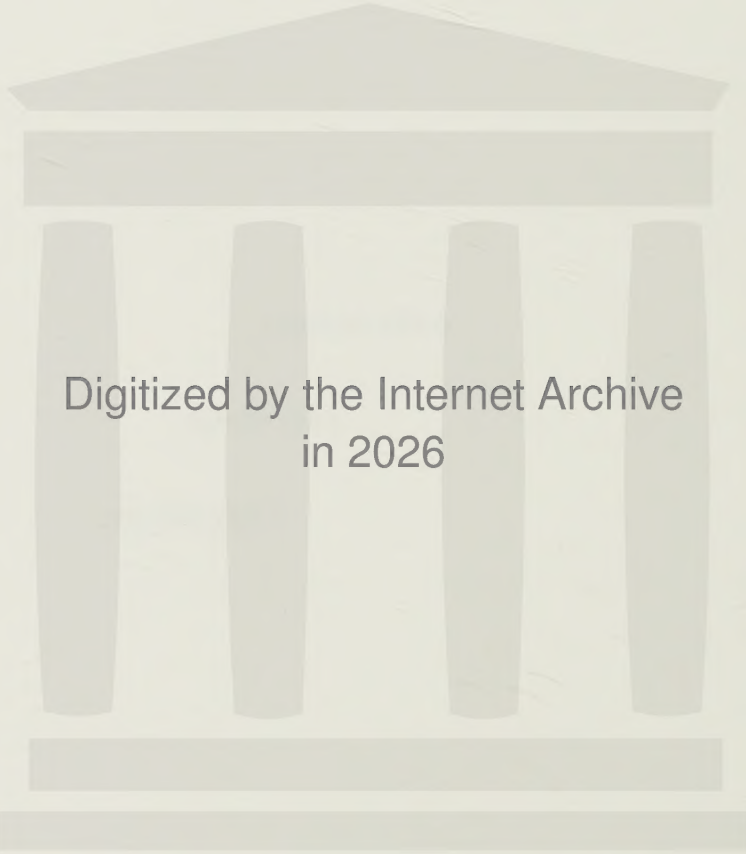
au Centre National de la Recherches Scientifique

En témoignage de mon respect et de ma profonde gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SOMMAIRE

-O-O-

INTRODUCTION

CHAPITRE I :

Etude des différentes théories	1
--------------------------------------	---

CHAPITRE II :

Appareillage	23
--------------------	----

CHAPITRE III :

Etude des limites pratiques d'utilisation de la méthode de Porod à la détermination des surfaces spécifiques	41
--	----

CHAPITRE IV :

Etude des oxydes de nickel	
1) Préparation et description des échantillons	47
A) oxydes issus du nitrate hexahydraté	
B) oxydes issus des carbonates basiques	
C) oxyde issu de l'hydroxyde	
2) Etude des oxydes de nickel au moyen des rayons X ...	60
A) signification physique du paramètre R_o	
B) calcul pratique des différents paramètres	
C) Résultats	
3) Conclusion sur la texture des oxydes de nickel	77

CONCLUSIONS GENERALES	83
-----------------------------	----



AVANT PROPOS

-O-O-

Le présent travail a été effectué de 1960 à 1964 à L'institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous prions son Directeur Monsieur le Professeur Prettre, membre correspondant de l'Institut, d'agréer l'expression de notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a manifesté vis à vis de notre travail.

Nous sommes heureux d'exprimer notre très sincère reconnaissance à Monsieur Imelik, sous directeur de l'Institut, Directeur de Recherches au C N R S, qui grâce à son expérience des Rayons X et de l'étude de la texture des solides, a pris une part importante dans l'orientation de notre travail et dans l'interprétation des résultats obtenus.

Nous remercions Monsieur Weigel, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes, dont les idées fructueuses et les Conseils de tous les instants ont permis de mener notre étude à son terme.

La collaboration entre les différents services de l'Institut de Catalyse nous a été indispensable et nous sommes heureux de remercier Mme Imelik Chef du service de microscopie électronique, M. Naccache Chef du service d'adsorption des gaz, Melle Métais et M. Urbain.

Nous sommes particulièrement heureux d'exprimer ici notre gratitude à Monsieur Botrazzi Chef de l'atelier de l'Institut qui conçut et réalisa très rapidement un appareillage perfectionné et d'un maniement très commode.

Nous remercions enfin MM. les Professeurs Guinier et Eyraud pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'être membres de notre Jury de thèse.

Nous remercions enfin Monsieur Luzzati, notre parrain de recherches, pour les encouragements qu'il nous a prodigués.



INTRODUCTION

-O-O-O-

Si l'emploi principal des Rayons X est encore à l'heure actuelle la détermination des structures cristallines, on doit noter que depuis la fin des années trente, leur utilisation dans l'investigation des imperfections, des ordres à grande distance, des tailles de cristallites et même dans l'étude des corps amorphes, n'a cessé de prendre de l'importance. Ainsi en 1963, au sixième congrès de Cristallographie, deux tiers seulement des communications avaient trait aux aspects classiques de l'étude des structures.

Dans le domaine en marge des activités traditionnelles, la place de la diffusion centrale est loin d'être négligeable et depuis sa découverte en 1930 (KRISHNAMURTI (1)), et son interprétation par GUINIER (2) en 1939, les progrès accomplis tant dans le domaine théorique qu'expérimental ont été nombreux. Les noms de GUINIER (2) de FOURNET (3), de HOSEMANN (4) de SHULL (5) et ROSS (5) de DEBYE (6), de POROD (7) de SOULE (8) de LUZZATI (9), sont liés aux principales étapes des progrès de la théorie dont le perfectionnement progressif a permis d'envisager de passer de l'étude des systèmes géométriquement simples, dont les particules sont séparées, à celles des hétérogénéités de forme quelconque dont les tailles s'étendent de quelques dizaines à plusieurs centaines de longueurs d'onde.

Les difficultés expérimentales résultent, en partie, directement de la nécessité d'étudier des hétérogénéités de quelques centaines d'Angstroms.

En effet, la simple application de la loi de BRAGG, $2d \sin \theta = k \lambda$ montre que les angles à explorer pour étudier de telles distances sont souvent de l'ordre de quelques minutes ; pour cela, il faut que le faisceau de rayons X utilisé ait une faible section, que la diffusion parasite soit peu intense, que la radiation utilisée ait une largeur spectrale aussi réduite que possible ; deux familles d'appareillages se développèrent parallèlement ; la première utilisant un collimateur dont le système de fentes est la pièce essentielle : tels sont les montages réalisés par YUDOWITCH (10), HOSEMANN (4), KRATKY et SEKORA (11) SCHULZE et HENKE (12) ; La seconde famille comprend tous les appareillages où un monochromateur rend les fentes moins indispensables : ce sont en particulier les montages réalisés par GUINIER (13), FOURNET (3), BARO et LUZZATI (14).

Actuellement, le champ d'application de la diffusion centrale est suffisamment exploré pour que dans l'étude des macromolécules, des problèmes de métallurgie, des solides poreux ou très divisés, on puisse avoir recours de manière fréquente et fructueuse à cette technique.

Cependant, les applications à l'étude des solides divisés sont encore peu nombreuses : après les premières mesures de POROD (7) simplement destinées à vérifier sa théorie, ce sont les auteurs étudiant les catalyseurs employés dans l'industrie de raffinage des produits pétroliers qui donnèrent les exemples les plus nombreux : DEBYE, ANDERSON et BRUMBERGER (6) étudièrent des Alumines et des catalyseurs d'hydrogénation (molybdate de Cobalt déposé sur Alumine).

On remarque, dans l'exposé de leurs travaux, que la concordance avec les méthodes de mesure par adsorption d'azote est médiocre.

BALE et SCHMIDT (15) étudièrent des gels de silices, dont les surfaces ne dépassent pas $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

GUNN (16) examina trois sortes de solides : des catalyseurs de cracking (silice-alumine) dont les mesures de surface spécifiques par les rayons X et par la méthode B.E.T. présentent des différences de 20 à 30 %, des catalyseurs de reforming (alumine contenant 1 % de platine) dont les mesures de surface par les deux méthodes concordent, des catalyseurs d'hydrogénation identiques à ceux étudiés par DEBYE dont la composition complexe ne permit pas de mesurer les surfaces spécifiques. Cependant, depuis quelques années, d'autres types de solides ont servi de test à la méthode.

Ainsi, DURIF (17) a étudié des charbons de provenances très diverses dont l'examen par les rayons X a permis de découvrir qu'ils contenaient une proportion importante de pores fermés. Enfin, BARO (18) a examiné une gamme de corps très étendue en appliquant à la fois la méthode de POROD, la diffusion multiple des rayons X, les techniques d'adsorption d'azote et a conclu à des pouvoirs séparateurs différents pour les 3 méthodes.

Nous avons pensé que la diffusion centrale pouvait donc constituer un outil perfectionné si elle est utilisée conjointement à la microscopie électronique et aux techniques d'adsorption d'azote pour étudier complètement un problème particulier : la description de la texture d'une série d'oxydes de nickel issus de composés chimiques différents.

Auparavant, dans un premier chapitre, nous examinerons les différentes théories utilisées ; dans le second chapitre nous décrirons l'appareillage que nous avons réalisé ; dans un troisième chapitre, nous déterminerons la limite des valeurs des surfaces spécifiques mesurables avec notre montage, enfin, l'étude des oxydes de Nickel fera l'objet du quatrième chapitre.

CHAPITRE PREMIER

-O-O-

ETUDE DES THEORIES DE LA DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X

-O-O-O-O-O-

Nous rappellerons tout d'abord la théorie classique de Guinier (2) concernant les solides constitués de particules séparées qui rend compte du comportement, au voisinage du faisceau direct, de la courbe représentative de l'intensité diffusée.

Nous poursuivrons notre étude par un examen comparé des théories élaborées par Porod (7), Soulé (8), Debye et Anderson (6) qui permettent une interprétation de la courbe précédente lorsque l'angle de diffusion, θ , tend vers l'infini.

Nous verrons ensuite qu'il est possible d'ajouter un second terme à l'expression que donne Porod de l'intensité diffusée et comment ce terme peut fournir des indications sur le rayon des hétérogénéités de la matière.

Ensuite, nous étudierons comment la courbe expérimentale peut conduire à la détermination d'autres paramètres liés à la texture des solides : c'est le cas de la porosité, des "distances d'hétérogénéité et d'inhomogénéité" et surtout de la fonction de corrélation.

Enfin nous adapterons ces résultats aux conditions expérimentales en tenant compte du fait que le système de collimation engendre un faisceau non pas ponctuel mais rectangulaire.

A) Théorie de Guinier (2) relative aux ensembles de particules séparées.

Considérons un ensemble formé de particules séparées ; nous pouvons écrire la formule de Debye exprimant l'intensité diffusée par cet ensemble en fonction de :

$$s = \frac{4 \sin \theta}{\lambda}$$

où 2θ représente l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X :

$$I(s) = I_e(s) \overline{F^2(s)} \quad ; \quad I_e(s) \text{ est l'intensité diffusée par un électron.}$$

Calculons la moyenne des carrés des facteurs de structure $\overline{F^2(s)}$.

Debye écrit :

$$\overline{F^2(s)} = \sum_k \sum_j f_k f_j \frac{\sin(s|M_k M_j|)}{s|M_k M_j|}$$

M_k désignant le centre du $k^{\text{ème}}$ atome, dont le facteur de diffusion f_k peut être considéré comme constant dans le domaine étudié.

Si on développe en série la fonction trigonométrique précédente, on obtient :

$$\overline{F^2(s)} = \sum_k \sum_j f_k f_j \left\{ 1 - \frac{s^2}{6} |M_k M_j|^2 + \dots \right\}$$

En introduisant le centre de gravité électronique O , de la particule défini par :

$$\sum_k f_k \overrightarrow{OM_k} = 0,$$

$\overline{F^2(s)}$ s'écrit :

$$\overline{F^2(s)} = \left(\sum_k f_k \right)^2 \left\{ 1 - \frac{s^2}{3} \frac{\sum_k f_k |OM_k|^2}{\sum_k f_k} + \dots \right\}$$

et en introduisant le paramètre R_O défini par la relation :

$$R_O^2 = \frac{\sum_k f_k |OM_k|^2}{\sum_k f_k}$$

et qui est le rayon de giration électronique de la particule autour de son centre électronique O ,

$$\frac{1}{F^2(s)} = n^2 e^{-\frac{s^2 R_o^2}{3}}$$

où $n = \sum_k f_k$ est le nombre total des électrons de la particule.

On a ainsi un moyen expérimental pour calculer R_o ; en effet en prenant les logarithmes des deux membres de l'équation ci-dessus :

$$\log_{10} I(s) = -\frac{s^2 R_o^2}{3} \log_{10} e + \text{constante}$$

$$\text{soit : } \log_{10} I(\theta) = -\left(\frac{2\theta}{\lambda}\right)^2 \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_o^2 \log_{10} e + \text{constante}$$

et par conséquent si on représente $\log_{10} I(s)$ en fonction de θ^2 , la pente p de la courbe au voisinage de l'origine est liée au rayon R_o par la relation :

$$R_o = 0,645 \sqrt{p} \text{ pour la radiation Cu K}\alpha.$$

Dans le cas où les particules sont des sphères de rayons R ,

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_o = 1,29 R_o$$

B) Etude comparée des théories interprétant la courbe de diffusion centrale aux grandes valeurs de s .

Porod (7), Soulé (8), Debye, Anderson et Brumberger (6) ont montré par trois raisonnements parallèles, comment on peut interpréter la partie extrême de la courbe de diffusion centrale et en déduire la surface spécifique des phases dans le cas où l'échantillon n'en contient que deux.

Dans chacun des trois exposés, on retrouve les points suivants :

- Etablissement d'une relation entre l'intensité diffusée et une fonction de corrélation qui est liée à la texture de l'échantillon.

- Etude analytique, au moyen d'un développement limité de la fonction de corrélation au voisinage du zéro de la variable de l'espace objet.

- Obtention du développement limité de l'intensité diffusée lorsque la variable de l'espace image tend vers l'infini.

1°) Introduction de la fonction de corrélation et relation avec l'intensité diffusée :

Debye définit dans l'espace objet la fonction de corrélation par la relation :

$$\gamma(r) = \frac{\overline{\eta_A \eta_B}}{\overline{\eta^2}} \quad \text{avec } r = \left| \overrightarrow{AB} \right|$$

η_A et η_B sont les fluctuations de la densité électronique aux points A et B autour d'une valeur moyenne $\overline{\eta}$, $\overline{\eta^2}$ est la moyenne des carrés de ces fluctuations ; cette fonction est supposée définie et dérivable pour toutes les valeurs de r.

Soulé utilise la fonction P (r) qui est identique à $\overline{\eta^2} \gamma(r)$.

De même Porod introduit la fonction H (r) identique à $\gamma(r)$ et liée à une fonction h(r) par la relation :

$$h(r) = 1 - \Phi + \Phi H(r)$$

où Φ désigne la fraction de vide de l'échantillon ;

h (r) représente alors la probabilité pour qu'un point B soit dans la matière, si le point A distant de r s'y trouve également.

Il est évident que si r tend vers 0, h (r), H (r) et $\gamma(r)$ tendent vers 1.

Si r tend vers l'infini, $\gamma(r)$ et H (r) tendent vers 0, alors que h (r) tend vers $1 - \Phi$.

Rappelons un résultat classique de la diffusion des rayons X par la matière :

L'intensité I (s) diffusée en un point de l'espace image, d'abscisse s est :

$$I_e(s) \overline{\eta^2} = V \int_V e^{-j s r} \gamma(r) d \left| \vec{r} \right|$$

où I_e qui désigne l'intensité diffusée par un électron à la distance P de celui-ci, sous l'angle θ , a pour expression

$$I_e = I_o \cdot 7,9 \cdot 10^{-26} P^{-2} \frac{1 + \cos^2 2 \theta}{2}$$

I_o est le nombre de photons/sec/cm² du faisceau incident.

I_0 représentant l'intensité incidente sur l'électron exprimée en photons par seconde et V le volume de matière irradiée.

2°) Expression de la valeur asymptotique de la fonction de corrélation au voisinage de $r = 0$, dans l'espace objet.

Considérons un échantillon constitué uniquement de deux phases, ce qui est le cas des solides catalyseurs où les deux phases sont le solide et l'air.

La densité électronique peut donc être considérée comme constante, n_0 , dans le solide et nulle dans les cavités.

Désignons par ϕ la fraction de vide de l'échantillon, par τ_1 et η_0 les fluctuations de la densité électronique autour de la moyenne $\bar{n}$; Debye, Anderson et Brunberger écrivent les relations suivantes :

$$\bar{n} = n_0 (1 - \phi)$$

$$\tau_1 = n_0 \phi$$

$$\eta_0 = -n_0 (1 - \phi)$$

les indices 1 et 0 correspondant respectivement au solide et au vide. (Figure 1).

Considérons maintenant deux points A et B distants de r et soit P_{ab} la probabilité simple pour que si A se trouve dans la phase a, B se trouve dans la phase b.

On peut alors, comme l'a fait Debye, introduire quatre probabilités simples, P_{01} , P_{00} , P_{10} et P_{11} liées entre elles par les relations suivantes :

$$P_{00} + P_{01} = 1$$

$$P_{10} + P_{11} = 1$$

$$\phi P_{01} = (1 - \phi) P_{10}$$

Debye introduit alors une fonction $R(\vec{r})$ qui dépend, pour un échantillon isotrope, uniquement du module du vecteur $\overrightarrow{AB}$ et en fonction de laquelle on peut alors exprimer les quatres probabilités précédentes :

$$P_{10} = R(r) \phi$$

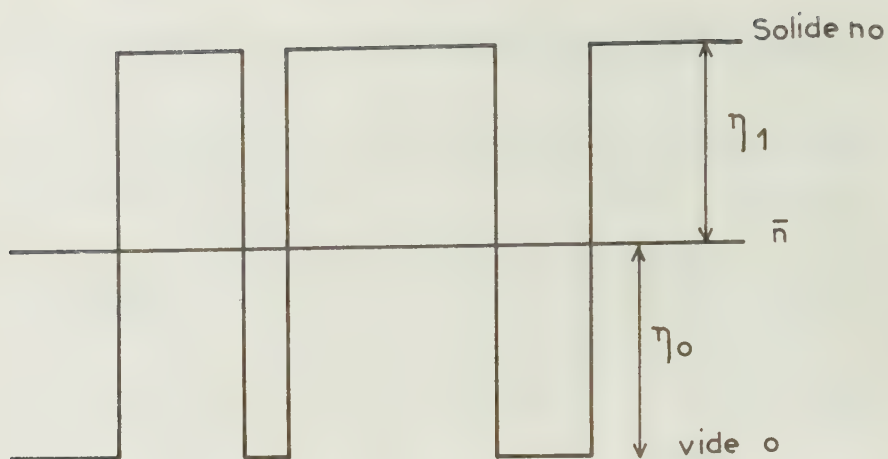


Fig. 1 Densité électronique d'un solide poreux

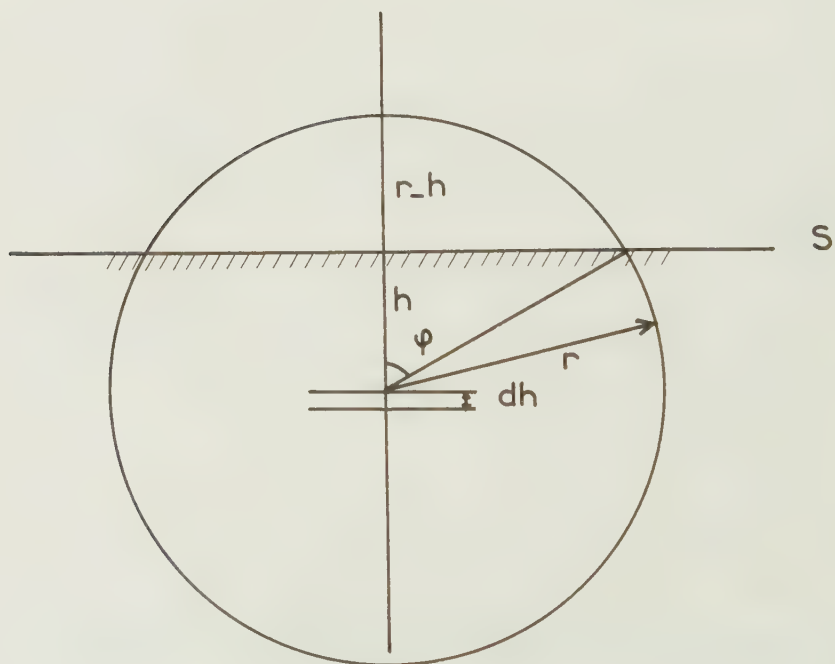


Fig. 2 Surface de séparation des phases

$$P_{01} = (1 - \Phi) R(r)$$

$$P_{00} = 1 - (1 - \Phi) R(r)$$

$$P_{11} = 1 - \Phi R(r)$$

D'autre part le calcul des moyennes $\overline{\eta_A \eta_B}$ et $\overline{\eta^2}$ conduit à la relation :

$$\gamma(r) = 1 - R(r)$$

et la probabilité composée pour que les points A et B distants de r se trouvent dans des phases différentes s'écrit :

$$\begin{aligned} P_D &= \Phi P_{01} + (1 - \Phi) P_{10} = 2\Phi (1 - \Phi) R(r) \\ &= 2\Phi (1 - \Phi) (1 - \gamma(r)). \end{aligned}$$

Porod fait un raisonnement semblable à celui de Debye et Anderson, mais où la fonction $h(r)$ remplace P_{11} .

Montrons maintenant que lorsque r tend vers zéro, P_D s'écrit :

$$\frac{Sr}{2V}$$

Désignons par V le volume de l'échantillon, $V_1 = V(1 - \Phi)$ le volume de la phase solide. L'échantillon est représenté par la figure 2.

Considérons une valeur r donnée, petite par rapport aux rayons de courbure de la surface ; on assimile alors la surface à son plan tangent.

Le nombre total des possibilités de trouver B dans la matière ou le vide si A est dans la matière, vaut :

$$4\pi r^2 V_1$$

Evaluons maintenant le nombre des "cas non propices" où A est dans la matière et B dans le vide ; si l'origine A du vecteur $\overrightarrow{AB}$ est située à la distance h de la surface, le nombre des cas non propices est l'aire de la calotte sphérique qui se trouve dans le vide, soit :

$$2\pi r(r - h)$$

Pour l'ensemble des points A situés à la distance h de la surface S , ce nombre s'écrit :

$$S \cdot 2\pi r(r - h)$$

et pour tous les points situés sur une normale en M à la surface, le nombre des cas non propices s'écrit :

$$2\pi \int_0^r r (r - h) dh = \pi S r^3$$

La probabilité P_{11} est alors :

$$P_{11} = 1 - \frac{\pi S r^3}{4 V_1 r^2} = 1 - \frac{S r}{4 V_1} = 1 - \frac{S r}{4 V (1 - \Phi)}$$

il est aisé de calculer P_{01} et P_{10} d'où l'on tire :

$$P_D = \frac{S r}{2 V} = 2 \Phi (1 - \Phi) \left[1 - \gamma(r) \right]$$

Puisque la fonction $\gamma(r)$ est supposée définie et dérivable pour toutes les valeurs de r , elle admet un développement en série de Taylor

$$1 - \gamma(r) = - r \gamma'(0) + r \epsilon(r) \quad \text{avec } \epsilon(r) \longrightarrow 0 \text{ si } r \longrightarrow 0$$

La comparaison des deux relations précédentes montre que :

$$\frac{S}{V} = - 4 \Phi (1 - \Phi) \gamma'(0)$$

Soulé (8) de son côté, en raisonnant sur les probabilités composées aboutit à l'expression :

$$P'(0) = - \frac{S}{4} (\rho_1 + \rho_2)^2$$

mais comme $P(r) = \eta^2 \gamma(r) = n_o^2 \Phi (1 - \Phi) \gamma(r)$, que $\rho_1 = n_o$, $\rho_2 = 0$ et que S dans l'équation de Soulé est exprimée en unité de surface par unité de volume, nous sommes conduit à l'équation :

$$\gamma'(0) n_o^2 \Phi (1 - \Phi) = - \frac{S}{4 V} n_o^2, \text{ qui est identique à l'expression donnée ci-dessus par Debye et Anderson (6).}$$

De même Porod obtient :

$$H(r) = 1 - \frac{Sr}{4V \Phi (1 - \Phi)} \quad \text{soit} \quad \frac{S}{V} = -4 \Phi (1 - \Phi) H'(0)$$

3°) Valeur asymptotique de la fonction $I(s)$ lorsque s tend vers l'infini dans l'espace image.

Debye et Anderson (6), Soulé (8) et Porod (7) ont intégré par parties l'équation donnant $I(s)$ en remplaçant $\gamma(r)$ par la valeur trouvée : ils obtiennent alors une série en $\frac{1}{s}$ dont ils négligent les termes en $(\frac{1}{s})^n$ avec $n > 2$.

Mais il est plus commode d'utiliser le théorème général suivant, relatif à la transformation de Laplace :

$$F(P) \text{ étant la transformée de } f(r), \text{ si } f(r) \sim \sum_0^n a_n r^{\lambda_n} \quad \text{si } r \rightarrow 0$$

$$F(P) \sim \sum_0^n \frac{a_n \Gamma(\lambda_n + 1)}{P^{\lambda_n + 1}} \quad \text{si } P \rightarrow \infty$$

avec $\Gamma(\lambda_n + 1) = (\lambda_n + 1)! \quad \lambda_n + 1 \text{ étant un entier.}$

Lorsque la transformation de Fourier a un sens, elle est un cas particulier de celle de Laplace, le nombre complexe P devenant l'imaginaire pure js . D'autre part on a la relation suivante :

$$\overrightarrow{I(s)} = \overline{I_e} \eta^2 V \int_V e^{-js \cdot r} \overrightarrow{\gamma(r)} dr$$

qui devient dans le cas où l'échantillon est isotrope :

$$I(s) = \overline{I_e} \eta^2 V \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin sr}{sr} \cdot 4\pi r^2 dr$$

Soit :

$$s I(s) = \text{partie imaginaire} (-4\pi \eta^2 \Phi (1 - \Phi) V) \int_0^\infty r \gamma(r) e^{-jsr} dr$$

$s I(s)$ est donc à une constante près la transformée de Fourier de $r \gamma(r)$; on peut donc écrire avec les notations précédentes :

$$F(P) \equiv s I(s)$$

$$f(r) \equiv r \gamma(r)$$

et comme d'après les résultats précédents

$$r \gamma(r) \approx r - \frac{Sr}{4 V \Phi (1 - \Phi)},$$

$$s I(s) = \text{partie imaginaire} (-4 \pi V n_0^2 \Phi (1 - \Phi)) I_e \left[\frac{\Gamma(2)}{(Js)^2} - \frac{s \Gamma(3)}{4 V \Phi (1 - \Phi) (Js)^3} \right]$$

$$\text{soit : } s I(s) = I_e \frac{2 \pi S n_0^2}{s^3}$$

$$\text{ou : } I(s) : I_e = \frac{2 \pi S n_0^2}{s^4} \text{ lorsque } s \longrightarrow \infty$$

Les trois auteurs cités parviennent à ce résultat.

Cependant Debye et Anderson en poursuivant le raisonnement sur les probabilités obtiennent l'expression mathématique de $\gamma(r)$.

L'échantillon est représenté par la figure 2.

→ Considérons la probabilité P_{11} : supposons l'origine A du vecteur AB de module r fixe, dans le solide ; examinons l'influence sur P_{11} d'un accroissement dr de r ; l'extrémité libre B pénétrera dans le vide si elle est située dans un domaine d'épaisseur dr cos ϕ , ϕ étant l'angle de AB et de la normale à la surface.

La valeur moyenne de dr cos ϕ pour toutes les orientations possibles s'écrit :

$$\int_0^{\pi/2} \frac{dr}{2} \cos \phi \sin \phi \, d\phi = \frac{dr}{4}$$

La variation de P_{11} occasionnée par cet accroissement de r se compose alors de deux termes :

le premier, négatif, correspond au passage de B dans le vide :

$$\frac{\delta' P_{11}}{P_{11}} = - \frac{S dr}{4V(1 - \Phi)} \quad \text{d'où} \quad \delta' P_{11} = - \frac{S dr}{4V(1 - \Phi)} P_{11}$$

Le second positif, correspond à un deuxième franchissement par l'extrémité du vecteur de la surface de séparation des phases :

$$\frac{\delta'' P_{10}}{P_{10}} = - \frac{S dr}{4 V \Phi} \quad \text{d'où} \quad \delta'' P_{11} = + \frac{S dr}{4 V \Phi} P_{10}$$

et la somme de ces deux accroissements :

$$\begin{aligned} \delta P_{11} &= \delta' P_{11} + \delta'' P_{11} \\ &= \frac{S dr}{4 V} \left(- \frac{P_{11}}{1 - \Phi} + \frac{P_{10}}{\Phi} \right) \end{aligned}$$

soit, en exprimant les probabilités par leurs valeurs en fonction de $\gamma(r)$:

$$\frac{d\gamma}{dr} = \frac{S}{4V} \frac{\gamma}{\Phi (1 - \Phi)}$$

équation différentielle dont la solution est $\gamma(r) = A \exp(-r/a)$

avec $A = 1$ car $\gamma(0) = 1$

$$\text{donc } \gamma(r) = \exp(-r/a) \text{ et } \frac{S}{V} = \frac{4\Phi(1-\Phi)}{a}$$

Debye et Anderson intègrent alors l'équation donnant $I(s)$:

$$I(s) = 4\pi \eta^2 V \int_0^\infty \exp(-r/a) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr$$

$$\text{Soit : } I(s) = I_e \frac{8\pi a^3 \eta^2 V}{(1 + a^2 s^2)^2} ;$$

a serait alors obtenu en traçant la courbe représentative de $I^{-1/2}$ en fonction de s^2 :

$a = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\text{Pente}}{\text{ordonnée origine}} \right)^{1/2}$ la courbe précédente devant en effet être une droite, si les hypothèses concernant la distribution des irrégularités est vérifiée.

C) Terme complémentaire à l'expression donnant l'intensité diffusée aux grands angles.

Nous avons vu, qu'au cours des raisonnements exposés au paragraphe B, les trois auteurs cités assimilaient la surface de séparation des phases à son plan tangent, ce qui revient à supposer que la distance r est faible par rapport au rayon de courbure de la surface. Or dans le cas de surfaces très "tourmentées", c'est-à-dire dont les irrégularités ont un faible rayon, même à l'échelle des longueurs d'onde utilisées, cette hypothèse ne reste valable que pour les grandes valeurs de s .

C'est pour donner une expression représentant l'intensité aux valeurs moyennes de s , que nous allons assimiler la surface de séparation des phases à une sphère de rayon R_0 . (Figure 3).

L'échantillon de volume V est donc également une sphère de rayon r , l'origine des vecteurs $\overrightarrow{AB}$ se trouve à une distance h de la surface de séparation des phases. (Figure 3).

Le nombre des cas non propices (A dans la matière, B dans le vide) s'écrit donc pour 1 point :

$$2 \pi_r \left[r - \frac{R_0^2 - (R_0 - h)^2 - r^2}{2 (R_0 - h)} \right]$$

et pour l'ensemble des points de la calotte sphérique de rayon $R_0 - h$,

$$2 \pi_s \frac{(R_0 - h)^2}{R_0^2} r \left[r - \frac{R_0^2 - (R_0 - h)^2 - r^2}{2 (R_0 - h)} \right]$$

et pour tous les points de la normale à la surface :

$$\frac{2 \pi_s}{R_0^2} \int_0^r (R_0 - h)^2 \left[r + \frac{r^2 + h^2 - 2 R_0 h}{2 (R_0 - h)} \right] dh = \pi_s r^3 \left(1 - \frac{r^2}{12 R_0^2} \right)$$

P_{11} a alors la valeur suivante :

$$\frac{4 \pi V_1 r^2 - \pi_s r^3 \left(1 - \frac{r^2}{12 R_0^2} \right)}{4 \pi V_1 r^2} = 1 - \frac{\pi_s}{4 V (1 - \Phi)} \left(1 - \frac{r^2}{12 R_0^2} \right)$$

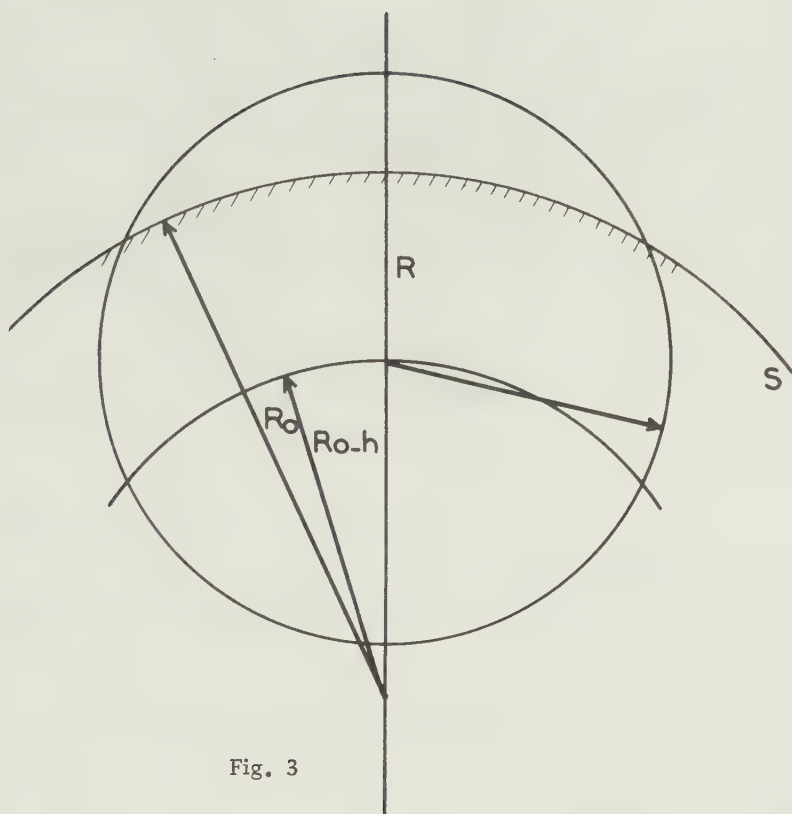


Fig. 3

Surface de séparation des phases

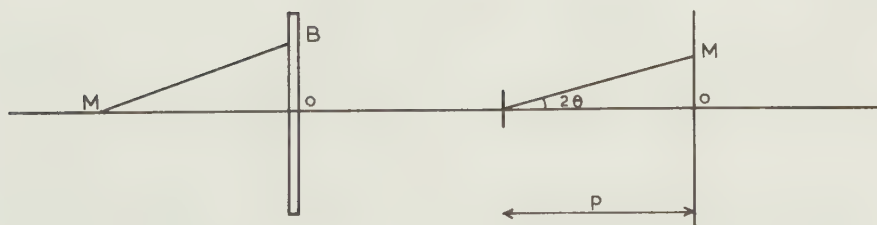


Fig. 4 Représentation du faisceau de rayons X

$$\text{donc } r \gamma(r) \approx r - \frac{S r^2}{4V(1-\phi)\phi} \left(1 - \frac{r^2}{12 R_0^2}\right)$$

et d'après le théorème relatif à la transformation de Laplace rappelé au paragraphe B : $s I(s) = \text{partie imaginaire de :}$

$$- 4\pi n_0^2 V(1-\phi)\phi I_e \left[\frac{\Gamma(2)}{(Js)^2} - \frac{S \Gamma(3)}{4V\phi(1-\phi)(Js)^3} + \frac{S \Gamma(5)}{48R_0^2 V\phi(1-\phi)(Js)^5} \right]$$

$$\text{donc } I(s) = \frac{2\pi n_0^2 I_e S}{4s} + \frac{2\pi n_0^2 I_e S}{R_0^2 s^6} + \frac{\epsilon(s)}{s^6}$$

avec $\epsilon(s) \rightarrow 0$, lorsque $s \rightarrow \infty$

Lorsque s tend vers l'infini, la formule de Porod reste valable, mais aux angles moyens, lorsque la surface spécifique est grande, (donc R_0 petit), le second terme est appréciable et permet d'évaluer un rayon moyen des hétérogénéités tout en expliquant l'écart à la loi théorique $I(s) = \frac{K}{s^4}$

D) Calcul d'autres paramètres : fonction de corrélation, porosité, distance d'hétérogénéité.

1°) Fonction de corrélation.

La détermination de la distribution $\gamma(r)$ est du plus haut intérêt pour la connaissance des solides étudiés. En effet, cette courbe de répartition des "probabilités de présence" des modules des vecteurs $\overrightarrow{AB}$, qui varie entre zéro ($r \rightarrow \infty$) et 1 ($r \rightarrow 0$), donne une idée très précise de l'état de division de l'échantillon.

Cherchons à obtenir directement, sans hypothèses préalables, cette fonction, à partir de la courbe de diffusion expérimentale : nous avons vu plus haut que $sI(s)$ est la transformée de Fourier du produit $r \gamma(r)$; il suffit donc d'effectuer la transformée inverse pour obtenir le produit $r \gamma(r)$.

Bien entendu, effectuer ces calculs sans avoir recours à un ordinateur est une opération laborieuse ; c'est pourquoi un seul auteur (5) en a donné un exemple, en ne tenant d'ailleurs pas compte des conditions expérimentales de hauteur du faisceau.

2°) Porosité. .

C'est Soulé et Durif (17) qui ont étudié systématiquement la porosité qui se déduit de la courbe de diffusion ; ils sont conduits à la formule :

$$\Phi = \frac{4\pi \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds}{n_0 7,16 \cdot 10^{-3} m \lambda^2 E}$$

E est l'énergie du faisceau transmis,

m la masse de l'échantillon par unité de surface,

λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

Φ la proportion de vide dans l'échantillon est donc la porosité.

3°) Distance d'hétérogénéité, distance d'inhomogénéité.

C'est Porod (2) qui introduisit le premier cette distance d'hétérogénéité ; elle est définie par l'intégrale :

$$\frac{l_c}{2} = \int_0^{\infty} H(r) dr$$

Dans le cas d'une seule particule, la signification physique de l_c est claire ; cette grandeur représente la moyenne des droites traversant la particule dans toutes les directions possibles.

Dans le cas d'une poudre, la signification de l_c semble plus difficile à dégager : d'après la signification de $\gamma(r)$, la longueur probable occupée sur un segment de longueur L dont l'une des extrémités A se trouve dans la matière, est :

$$\int_0^{\infty} h(r) dr = L(1 - \Phi) + \Phi \int_0^L H(r) dr$$

si A était dans une phase quelconque cette longueur serait : $L(1 - \Phi)$ la différence entre les deux est donc

$$\frac{l_c}{2};$$

l_c représenterait donc la moyenne des distances occupées sur une droite traversant l'échantillon.

Relions l_c à l'expression de l'intensité diffusée :

$$l_c = 2 \int_0^\infty H(r) dr = 2 \int_0^\infty \gamma(r) dr$$

$$\text{or : } s I(s) = \text{partie imaginaire de } -4 \pi V n_o^2 I_e \Phi (1 - \Phi) \int_0^\infty r \gamma(r) e^{-j s r} dr$$

$$\text{et, en faisant l'inversion: } r \gamma(r) = -\frac{1}{2 \pi^2} \int_0^\infty \frac{s I(s)}{V n_o^2 \Phi (1 - \Phi) I_e} e^{j r s} ds$$

$$\text{soit : } l_c = 2 \int_0^\infty \gamma(r) dr = -\frac{1}{\pi^2 I_e} \int_0^\infty \frac{s I(s) ds}{V n_o^2 \Phi (1 - \Phi)} \int_0^\infty \frac{\sin sr}{sr} d(sr)$$

$$= \frac{1}{2 \pi I_e} \int_0^\infty \frac{s I(s) ds}{V n_o^2 \Phi (1 - \Phi)}$$

la seconde intégrale est en effet égale à $\pi/2$.

On peut éliminer les constantes de cette expression en utilisant la relation de normalisation :

$$2 \pi^2 n_o V \Phi (1 - \Phi) I_e = \int_0^\infty s^2 I(s) ds$$

$$\text{donc } l_c = \pi \frac{\int_0^\infty s I(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds}$$

4°) Autres paramètres.

Porod (7) introduisit le paramètre $l_o = \frac{4 V \Phi}{S}$ qu'il baptisa "domaine d'inhomogénéité". l_o représenterait une moyenne des parties de l'échantillon occupées par la matière.

Enfin, remarquons que la distance caractéristique "a" dont Debye et Anderson (6) ne donnent pas la signification peut être reliée à l_c ; en effet comme $\gamma(r) = \exp(-r/a)$,

$$\frac{l_c}{2} = \int_0^\infty \gamma(r) dr = + a$$

Ainsi donc, si l'hypothèse qui conduit à la détermination théorique de $\gamma(r)$ est exacte $+ l_c = 2a$.

E) Adaptation des résultats théoriques aux conditions expérimentales : correction de hauteur du faisceau,

Les calculs précédents ont été effectués en attribuant au faisceau une forme ponctuelle. Pour des raisons de définition et d'intensité, ce n'est pas le cas général et la hauteur du faisceau incident est en général grande en comparaison de sa largeur.

Dans le cas d'un faisceau ponctuel, la variable de l'espace image était définie par :

$$s = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda} = 2 \pi \frac{OM}{P \lambda} \quad (\text{Figure 4})$$

O étant le centre de la trace du faisceau direct dans le plan du récepteur M en un point quelconque du plan du récepteur où s'effectue la mesure, et P la distance de l'échantillon au point O.

Si le faisceau a une forme rectangulaire et que l'intensité diffusée en M provient d'un point B du faisceau, on peut écrire :

$$\frac{2 \pi BM}{P \lambda} = \sqrt{s^2 + y^2}$$

et l'intensité diffusée corrigée $\overline{I(s)}$ s'écrit :

$$\overline{I(s)} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\sqrt{s^2 + y^2}) dy$$

On considère alors que le faisceau est infiniment haut, ce qui signifie pratiquement que sa hauteur dépasse la largeur de la tache de diffusion centrale.

D'après Dumond (7) l'expression de l'intensité corrigée $\overline{I(s)}$ s'écrit :

$$\overline{I(s)} = \frac{-2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{I(\sqrt{s^2 + y^2}) dy}{\sqrt{s^2 + y^2}}$$

Cette relation permet d'effectuer la correction de toute la courbe d'intensité au prix de calculs laborieux s'ils ne sont pas effectués avec l'aide d'un ordinateur.

Cependant, dans certains cas limites, il est possible d'effectuer une correction simple des lois théoriques qui expriment l'intensité diffusée.

1°) Loi de Guinier.

D'après Guinier et Fournet (20) la loi théorique s'appliquant au cas d'un faisceau infiniment haut s'écrit :

$$\log_{10} I(\theta) = -1,07 \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_o^2 \log_{10} e + Cte$$

2°) Surface spécifique.

Lorsque s tend vers l'infini, on calcule une nouvelle expression de l'intensité diffusée.

Considérons la loi relative au cas du faisceau ponctuel :

$$I(s) = \frac{K}{s^4}$$

$\overline{I(s)} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\sqrt{s^2 + y^2}) dy$; en effectuant le changement de variable $y = \operatorname{stg} \alpha$ et intégrant l'expression ci-dessus par rapport à α , Porod obtient :

$$\overline{I(s)} = \frac{2K}{s^3} \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\cos^2 \alpha} \cdot \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \alpha} = \frac{K}{s^3} \cdot \frac{\pi}{2} = I_e \frac{\pi^2 n_o^2 S}{s^3}$$

Soit en remplaçant I_e par sa valeur :

$$\overline{I(s)} = \frac{7,9 \cdot 10^{-26} \pi^2 P^{-2} n_o^2 S}{s^3} I_o$$

P est la distance échantillon récepteur exprimée en cm,

n_o , la densité électronique de la phase solide en électrons/cm³.

S , la surface de séparation des phases en cm².

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Nous utilisons en fait la formule pratique de Durif, mieux adaptée à nos conditions expérimentales.

$$I(s) = \frac{(6,02 \frac{n}{N})^2 \times 7,9 \cdot 10^{-12} \lambda_m^2 \rho^2 \int I_o ds \times S}{16 \eta^2 s^3}$$

où $\frac{n}{N}$ est le rapport du nombre d'électrons au numéro atomique, où S est exprimé en cm^2/g .

$$s = \frac{2 \theta}{\lambda} \text{ \AA}^{-1}$$

m, masse d'échantillon par unité de surface exprimée en g/cm^2

λ , longueur d'onde en $\text{\AA}$

ρ , densité théorique de la phase solide en g/cm^3

I et I_o sont exprimés dans la même unité soit par exemple les coups/minute.

3°) Expression de la loi de Debye et Anderson.

L'expression donnée par Debye et ses collaborateurs qui utilisent un appareil du type de celui de Kratky mais ne semblent pas s'être préoccupés de la correction de hauteur due à la forme du faisceau, s'écrit :

$$I(s) = \frac{8 \eta a^3 \eta^2 V I_e}{(1 + a^2 s^2)^2} \text{ il convient de substituer :}$$

$$I(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{8 \eta a^3 \eta^2 V I_e}{2^2 (1 + a^2 s^2 + a^2 y^2)} dy$$

$$\text{soit : } \overline{I(s)} = K \left[\frac{y}{2 (1 + a^2 s^2) (1 + a^2 s^2 + a^2 y^2)} + \frac{1}{2 (1 + a^2 s^2)} + \frac{1}{\sqrt{a^2 (1 + a^2 s^2)}} \right]$$

$$\text{Arctg} \frac{y \sqrt{a^2 (1 + a^2 s^2)}}{(1 + a^2 s^2)} \Bigg]_{-\infty}^{+\infty}$$

$$\text{soit : } I(s) = \frac{K \eta}{2 a (1 + a^2 s^2)^{3/2}} = \frac{4 a^2 \eta^2 V I_e}{(1 + a^2 s^2)^{3/2}}$$

On remarque que lorsque $s \rightarrow \infty$, $\overline{I(s)}$ dans l'expression corrigée décroît comme s^{-3} , ce qui serait analogue à la forme de la loi de Porod.

4°) Correction de l'expression donnant R_0

Nous avons démontré que pour les grandes surfaces spécifiques il y avait lieu de considérer les deux premiers termes du développement limité de $I(s)$ au voisinage de l'infini.

$$\text{soit : } I(s) = \frac{2 \pi n_0^2 I_e S}{s^4} + \frac{2 \pi n_0^2 I_e S}{R_0^2 s^6}$$

donc dans le cas du faisceau linéaire :

$$\overline{I(s)} = \frac{K}{s^3} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{d\alpha}{1 + \tan^2 \alpha} + \frac{K}{s^5} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{d\alpha}{(1 + \tan^2 \alpha)^2} = \frac{\pi^2 n_0^2 I_e S}{s^3} + \frac{3\pi^2}{4} \cdot \frac{n_0^2 I_e S}{R_0^2 s^5}$$

5°) Correction de l'expression donnant l_c

Les mêmes corrections s'imposent en ce qui concerne l_c ; comme l'a fait Porod (2), il est aisé de montrer qu'entre les deux expressions intégrales il existe les relations suivantes :

$$\int_0^\infty s^2 I(s) ds = \frac{1}{2} \int_0^\infty s \overline{I(s)} ds$$

$$\text{donc } l_c = \frac{1}{2 \pi^2 I_e V \Phi (1 - \Phi) n_0^2} \int_0^\infty I(s) ds$$

$$\text{ou encore : } l_c = 2 \frac{\int_0^\infty \overline{I(s)} ds}{\int_0^\infty s \overline{I(s)} ds}$$

Remarque : Nous pouvons constater que la loi théorique à laquelle nous a conduit un raisonnement sur les probabilités :

$$I(s) = \frac{K S}{s^4} + \frac{K S}{R_0^2 s^6} + \frac{\epsilon(s)}{s^6}$$

est à la limite identique à celle donnée par Porod (⁴¹) pour le pouvoir diffusant d'une seule sphère dont le rayon est a :

$$I = \frac{(\rho - \rho_0)^2}{8 \pi^3} \left[\frac{4 \pi a^2}{s^4} + \frac{1}{\pi s^6} - \frac{4a}{s^5} \sin 4 \pi a s + \left(\frac{4 \pi a^2}{s^4} - \frac{1}{\pi s^6} \right) \cos 4 \pi a s \right]$$

Le terme oscillant de l'expression de Porod disparaissant lorsque l'échantillon est constitué de sphères de rayons différents.

CONCLUSION -

Nous avons examiné les théories de la diffusion centrale ; nous avons vu comment Soulé, Porod, Debye et Anderson parvenaient par des voies différentes à une expression identique représentant l'intensité diffusée aux grands angles.

Nous avons passé en revue les différents paramètres introduits par ces auteurs, et pouvant fournir d'autres informations que la surface spécifique sur les solides étudiés ; nous avons vu en particulier comment Debye atteignait au moyen d'hypothèses simples portant sur l'espace objet la forme mathématique de la fonction $\Upsilon(r)$.

Enfin, grâce à un théorème concernant la transformation de Fourier, il nous a été possible d'introduire un terme complémentaire à la loi donnée par Porod. Il est ainsi possible que la courbe expérimentale suive la loi théorique dans un domaine angulaire beaucoup plus vaste et nous obtenons un paramètre supplémentaire R_0 qui donne le rayon de courbure moyen des surfaces de séparation des phases.



CHAPITRE II

-O-O-

APPAREILLAGE

-O-O-

Après une rapide étude des différents types d'appareillages adaptés à l'examen de la diffusion des rayons X aux petits angles, nous décrirons celui que nous avons mis au point, les opérations nécessaires à son réglage et les caractéristiques du faisceau obtenu.

A - Description des appareillages existants.

Nous les classons en deux groupes selon que le détecteur reçoit un faisceau de rayons X divergent ou convergent.

1) Dispositif utilisant un faisceau divergent.

Le faisceau issu du tube de rayons X est défini géométriquement avant l'échantillon par un collimateur formé de deux fentes ou de deux ouvertures circulaires. En fermant ces fentes jusqu'à l'obtention d'un pinceau de rayons X très délié, la zone de diffusion parasite est étroite et les mesures peuvent alors être poursuivies jusqu'à des valeurs faibles de la variable s (centre de l'espace image). Mais l'énergie incidente devient faible et l'exploration précise de l'espace image pour les grandes valeurs de s est alors difficile.

Pour réduire davantage la diffusion parasite, Kraty et Sekora ⁽¹¹⁾ remplacent les fentes par des surfaces planes. Ce montage dissymétrique ne permet d'effectuer des mesures que dans la moitié de l'espace image ; l'intensité parasite résiduelle y est d'ailleurs très faible.

Le dispositif réalisé par Schulze et Henke ⁽¹²⁾ comprend une fente normale et une surface définie par une double arête. D'après ces auteurs, ce montage dissymétrique est deux fois plus lumineux que celui de Kraty.

Beeman ⁽²²⁾ utilise un collimateur dont les deux ouvertures sont circulaires, ce qui évite d'avoir à effectuer des corrections de hauteur du faisceau ; cependant l'énergie incidente se trouve alors très réduite.

Mais tous ces dispositifs, pour être réellement adaptés à l'étude de la diffusion aux petits angles, doivent utiliser un faisceau monochromatique.

Certains auteurs, tels Hosemann ⁽⁴⁾ ou Yudowitch ⁽¹⁰⁾ ont résolu ce délicat problème en adoptant un tube dont l'anticathode est faite d'un élément léger qu'ils alimentent sous basse tension ; le spectre continu est alors peu intense, mais la radiation produite a une trop grande longueur d'onde.

Il est aisé d'éliminer la raie $K\beta$ en utilisant un filtre approprié ; la suppression du spectre continu peut être réalisée de deux façons ; la première consiste à utiliser un second filtre (méthode du double filtre de Ross) comme le font Kraty ⁽¹¹⁾ ou Beeman ⁽²³⁾ ; la seconde solution consiste à utiliser un compteur à scintillation muni d'une discrimination de hauteur des impulsions comme le font Beck et Gunn ⁽²⁴⁾ ; dans un cas comme dans l'autre, les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ne sont pas séparées.

De fait, la seule technique efficace pour obtenir la radiation $K\alpha_1$ pure est d'utiliser un monochromateur. Lipson ⁽²⁵⁾ se sert d'un monochromateur plan, de calcite, qui sépare parfaitement $K\alpha_1$ de $K\alpha_2$; des substances organiques douées d'un excellent pouvoir réflecteur ont également été employées comme le pentaérythritol.

Cependant la plupart des monochromateurs utilisés sont en quartz celui utilisé par Fankuchen ⁽²⁶⁾ possède une surface plane faisant un angle α avec les plans réflecteurs du cristal. Ce dispositif est intéressant car il permet une véritable "concentration de l'énergie" en diminuant la section du faisceau sortant de rayons X.

Mais cette concentration du faisceau est réalisée beaucoup plus aisément en employant un monochromateur courbe, qui a aussi l'avantage de réduire la zone de diffusion parasite. Ce monochromateur est employé dans les dispositifs utilisant un faisceau convergent.

2) Dispositifs utilisant un faisceau convergent.

Les rayons émis par la source sont recueillis par un ou deux monochromateurs cylindriques ou sphériques obtenus par courbure d'un monocristal.

Dans un dispositif utilisant un monochromateur de Guinier (13) comme celui réalisé par Baro et Luzzati (14), le faisceau est non seulement presque parfaitement monochromatique mais encore bien défini géométriquement.

L'énergie utilisable ne dépend plus alors de l'ouverture d'une fente mais de la perfection du monochromateur qui, s'il est stigmatique, permet l'utilisation d'une fraction angulaire importante du faisceau issu du tube.

Pour réduire la diffusion parasite, sans avoir à procéder au réglage toujours délicat d'une fente, Fournet (28) a imaginé d'associer deux monochromateurs cylindriques en position antiparallèle. Il obtient très peu de diffusion parasite alors que l'intensité incidente n'est réduite que de moitié.

De nombreux auteurs comme Wilsdorf (39), Dumond (27), Cauchois (40), Guinier (28) se sont attachés à obtenir des foyers ponctuels et monochromatiques. Ils utilisent soit un cristal unique courbé plastiquement en forme de tore ou de calotte sphérique, soit deux cristaux courbés cylindriquement et dont les génératrices sont orthogonales.

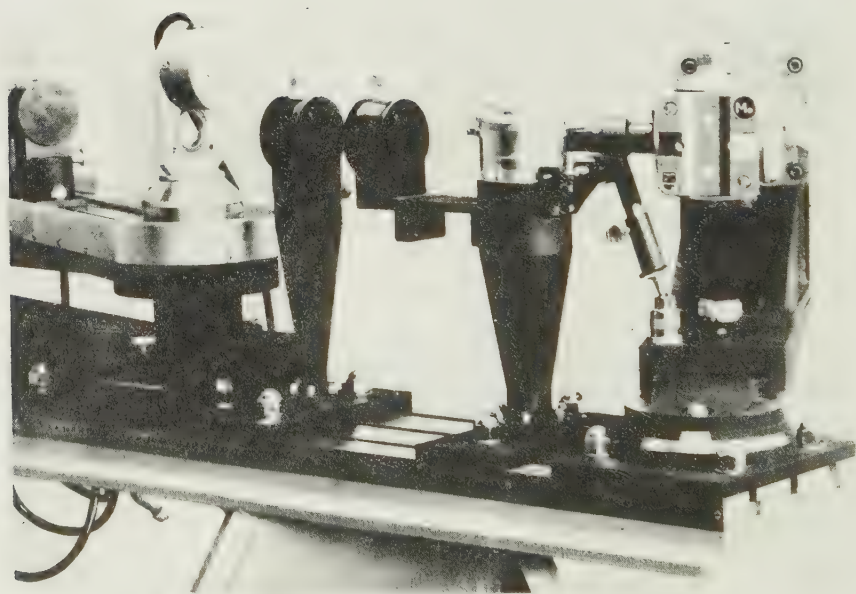
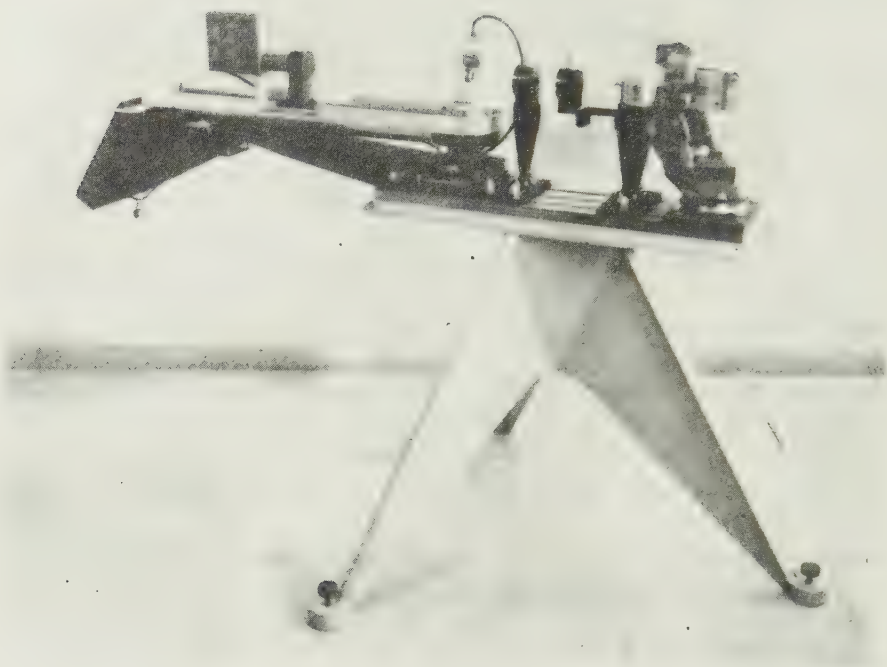
Dans une réalisation récente Hagström et Siegbahn (29) ont utilisé un monochromateur de quartz donnant un foyer ponctuel. La surface de la lame de quartz, très faiblement courbée par déformation élastique, est une calotte sphérique. Les distances focales obtenues sont très grandes et il est indispensable de placer sous vide le trajet du faisceau. Ces auteurs ont donc placé l'ensemble de l'appareil dans une cloche à vide en forme de "V".

B - Description de notre appareillage.

1) Conception générale.

Nous avons opté pour un appareillage de la seconde famille ; notre réalisation comporte un monochromateur de quartz courbe du type Guinier et deux fentes collimatrices largement ouvertes. La grande ouverture de ces fentes permet de les mettre facilement en place et d'obtenir un faisceau intense ; d'autre part, la focalisation du faisceau sur la fente d'entrée du compteur assure une bonne définition.

Cependant comme le réglage fin du monochromateur devient la



phase délicate des réglages, nous avons dû adopter une disposition particulière pour les pièces mécaniques portant la source, le monochromateur et le goniomètre.

En effet, de manière à assurer à ce réglage la meilleure stabilité possible, il convient que ces pièces soient parfaitement fixées les unes par rapport aux autres : c'est pourquoi les ensembles fondamentaux sont placés sur un banc d'optique rigide où ils sont maintenus par le serrage d'écrous de fort diamètre.

Ces pièces sont évidemment conçues de sorte que tous les mouvements du foyer objet et des axes du tube et du goniomètre par rapport au monochromateur, soient possibles dans un plan horizontal.

Les ensembles fondamentaux constituant la partie mécanique de l'appareil sont au nombre de cinq. (La numérotation des pièces correspond au schéma ; les lettres désignent des réglages, (fig. 5, Photographies I et II.) La base de l'appareil est un banc d'optique massif et rigide monté sur son trépied (10).

Les ensembles suivants coulisent sur le banc :

- l'ensemble portant le tube de rayons X (20)
- l'ensemble portant le monochromateur (30)
- l'ensemble portant les fentes antidiffusantes (40)
- l'ensemble goniométrique (50)

Examinons en détail chacune de ces parties fondamentales en nous attardant plus spécialement sur l'agencement des ensembles (20) et (50).

2) Description de détail.

a - L'ensemble (20) portant le tube de rayons X comprend trois parties :

- un chariot coulisant sur le banc (21)
- une tourelle permettant le mouvement de rotation (22)
- le porte tube qui coulisse sur la tourelle (23)

Ainsi deux translations (A et C), une rotation (B) permettent de donner au foyer objet ainsi qu'à l'axe du tube toutes les positions dans une zone du plan horizontal ; ces trois déplacements sont repérables par des graduations.

b - L'ensemble (30) qui porte le monochromateur comprend :

- un pied coulisant sur le banc (31)

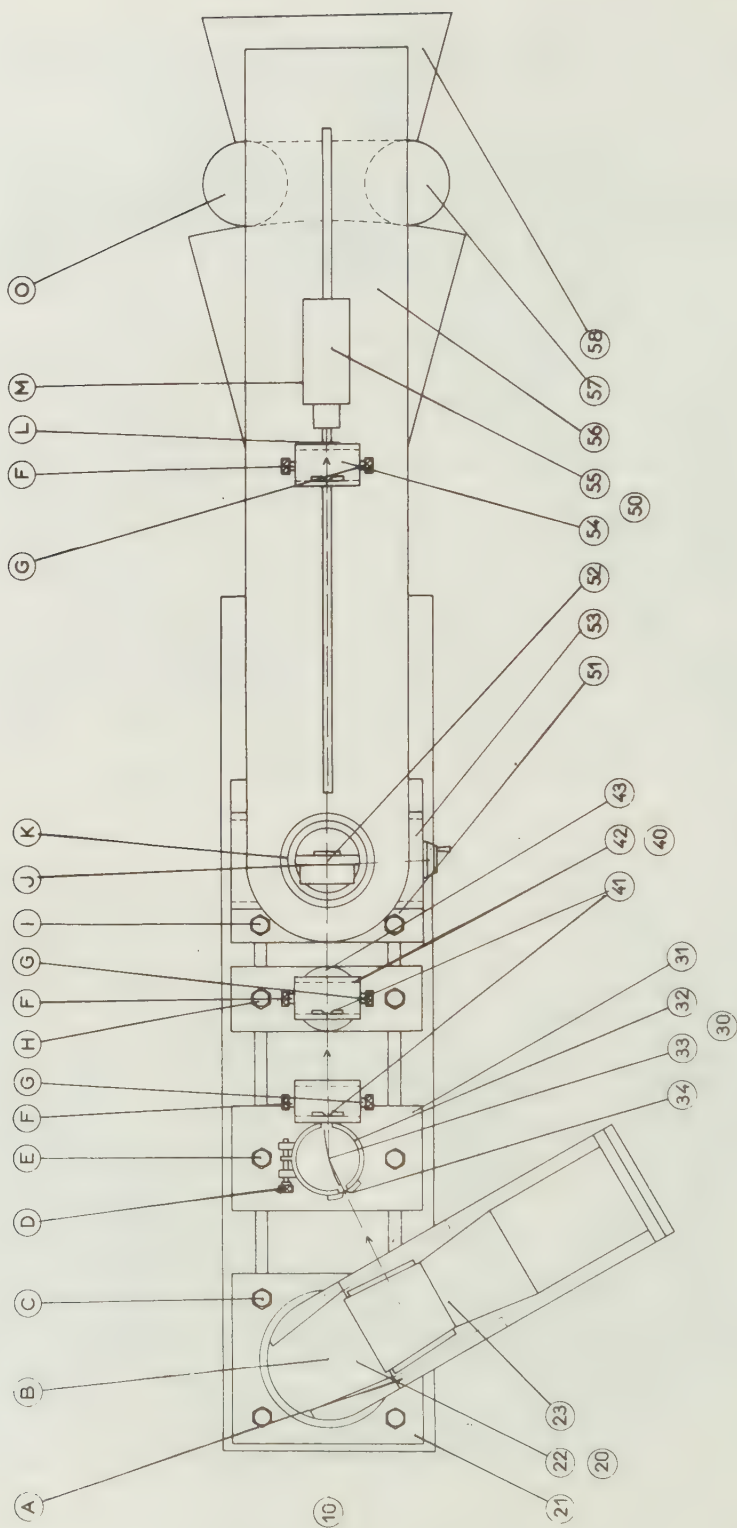


Fig. 5 Schéma d'ensemble de l'appareil

- une tourelle mue par une vis différentielle (32)
- une lame de quartz courbe dissymétrique serrée dans sa presse (33)
- une fente, aux lèvres de tantale mince, qui, placée à l'entrée du monochromateur, limite la partie irradiée de la lame (34).

Les réglages D et E en rotation et en translation permettent d'ajuster la position de la lame par rapport au faisceau.

c - L'ensemble (40) des fentes antidiffusantes comprend les fentes proprement dites et leur support ; les fentes sont réalisées suivant le principe décrit par Baro et Luzzati : ce sont des fentes G pour spectrographie construites par la firme Jobin et Yvon, dont les lèvres de tantale d'1 mm d'épaisseur sont taillées en biseau aigu et polies à l'aide de papier abrasif de plus en plus fin sous le contrôle du microscope (41) jusqu'à ce que les ébarbures soient inférieures au micron.

Les supports de ces fentes comprennent un pied coulissant sur le banc (43) portant un chariot (42) qui permet une translation dans le plan orthogonal au faisceau.

Les réglages H et G permettent d'imprimer à la fente deux mouvements de translation rectangulaires entre eux ; F règle son ouverture.

d - L'ensemble goniométrique (50) comprend :

- une table coulissant sur le banc (51)
- un chariot coulissant sur la table orthogonalement à l'axe du banc (53) et portant l'axe du bras d'exploration sur lequel est fixé le porte échantillon (52).
- le bras d'exploration (56) monté sur roulement à bille de haute précision pivote autour de l'axe du porte échantillon et porte la fente d'exploration (54) ainsi que le détecteur à scintillation (55).

L'entraînement (57) du bras (56) est conçu de manière à assurer une très bonne reproductibilité des mesures ; le moteur transmet son mouvement au bras d'exploration par l'intermédiaire d'un ruban sans fin en acier bleui ; l'élasticité de ce ruban permet le rattrapage automatique du jeu de l'entraînement.

L'exploration d'un domaine angulaire maximum de douze degrés 2θ se fait à une vitesse déterminée par le choix du moteur synchrone d'entraînement.

Le tableau suivant résume les caractéristiques de l'appareillage.

TABEAU I

Alimentation : générateur Philips PW 1010 30 KV, 20 mA.

Tube : Philips n° 25 633 anticathode de cuivre. Dimensions réelles du foyer : 8 x 0,4 mm. Ce foyer est vu sous 3 degrés.

Monochromateur : fabriqué par la Société C.G.R.

Rayon de la presse 1 400 mm ; angle de taille de la lame par rapport aux plans 1 011 : 8 degrés ; angle de Bragg 13 degrés 21 minutes ; distances de focalisation : 128 et 500 mm.

Fentes antidiffusantes : Fentes "Jobin et Yvon G. pour spectrographie" lèvres de tantale d'épaisseur 1 mm. Ouverture de 1 à 5 mm.

Porte échantillon : Tournant. Echantillon tassé entre deux plaquettes de Beryllium d'épaisseur 0,2 mm séparées par des couronnes d'épaisseur variable.

Fente de réception : Fente Jobin et Yvon ; ouverture comprise entre 6 et 100 microns.

Fente de divergence : Plaquette de tantale percée d'une lumière de $\frac{5}{10}$ mm, fixée au bâti de la fente de réception qui limite à 1 degré la divergence du faisceau examiné. Hauteur du faisceau au niveau de la fente réceptrice : 30 mm.

Mouvement d'entraînement du bras d'exploration : Par roulement sans glissement, vitesses : 1/2 degré/heure à 10 degré/heure, repérage par compteur d'impulsions, jeu : 6 secondes 20 à 230 mm de l'axe.

Détecteur : Ensemble Siemens comprenant :

- compteur à scintillation type 7224-005.
- discrimination de hauteur des impulsions.
- baie d'enregistrement "Kompensograph".
- totalisatrice du nombre d'impulsions.

TABEAU II

- A - Réglage du tube de rayons X par rapport à la tourelle.
- B - Réglage angulaire du tube de rayons X.
- C - Réglage en translation de l'ensemble du tube de rayons X.
- D - Réglage angulaire du monochromateur sur son axe.
- E - Réglage en translation de l'ensemble du monochromateur.
- F - Réglage de l'ouverture des fentes.
- G - Réglage du centrage des fentes dans le faisceau de rayons X.
- H - Réglage en translation de l'ensemble du support de fente.
- I - Réglage en translation de l'ensemble du goniomètre.
- J - Réglage de l'axe du bras du goniomètre dans le faisceau.
- K - Réglage par rotation du porte échantillon.
- L - Réglage en translation de la fente.
- M - Réglage en translation du compteur.
- O - Entraînement du bras du goniomètre.

3) Réglage du goniomètre. Il comprend trois opérations :

- a) Obtention d'un faisceau convergent aussi fin et monochromatique que possible.
- b) Elimination des bords du faisceau, indispensable à une bonne définition géométrique par la mise en place des fentes antidiffusantes.
- c) Alignement de l'axe du porte échantillon et de l'axe du faisceau.

a) Obtention du foyer image fin et monochromatique :

Cette opération comprend d'une part la recherche de la distance source-cristal optimum, d'autre part, la séparation du doublet $K\alpha_1$ $K\alpha_2$,

- par le réglage (B) en rotation de la tourelle (22) le faisceau de rayons X est amené à faire avec l'axe du banc, l'angle $2\theta + \gamma$. (θ angle Bragg pour les plans 1 0 11 du quartz, γ angle de la normale à l'axe du tube avec la droite joignant le foyer au monochromateur).

- on détermine alors la distance source-cristal optimum.

Grâce au réglage E on fait coulisser millimètre par millimètre le pied (31) portant le monochromateur sur l'axe du banc.

Simultanément, le porte tube (23) est animé d'un mouvement de translation (réglage C) de manière à maintenir constant l'angle γ ; pour chacune des distances essayées on procède à un premier réglage sur la raie $K\alpha_1$ en utilisant la rotation (D) de la tourelle (32); on détermine alors photographiquement la position exacte du foyer image en déplaçant le film le long du banc optique; enfin, on améliore le réglage sur la raie $K\alpha_1$ par rotation lente de la lame (rotation D). On contrôle le résultat d'abord par photographie puis le faisceau est enregistré au point de focalisation en utilisant le goniomètre qui tourne à une vitesse de 1 degré/heure, la fente d'exploration ayant une ouverture de 10 microns.

Le résultat est jugé satisfaisant si en plus d'une intensité maximum, le faisceau présente au point de focalisation une largeur proche de la largeur théorique, soit 65 microns (Cf. III) à mi-hauteur et une pureté chromatique presque totale ($\frac{999}{1000}e$).

b) Mise en place des fentes anti-diffusantes :

La fente d'entrée du monochromateur, qui permet de ne conserver que la seule partie homogène du faisceau étant réglée, on place les fentes (40) (l'expérience a montré qu'un tiers environ de la surface de la lame est alors irradiée).

Dans les conditions habituelles, (Cf. III) la première fente ouverte de 4 à 5 mm est alors placée de façon à ce que ses lèvres viennent en contact avec les bords du faisceau.

Les lèvres de la seconde fente ne devant pas être irradiées par les rayons X, on la règle comme suit : la fente est fermée à 10 microns, puis à l'aide du réglage G en translation, on la déplace orthogonalement au faisceau; on détermine ainsi la position exacte de ses bords, on centre alors la fente et on l'ouvre de manière que ses lèvres se trouvent le plus près possible des bords du faisceau sans toutefois les toucher.

c) Alignement de l'axe du porte échantillon et de l'axe du faisceau.

Le goniomètre tournant autour de l'axe du porte échantillon, il importe que cet axe se trouve dans le plan vertical bissecteur du faisceau.

On remplace le porte échantillon par une pièce métallique portant un fil d'acier de 1/10 mm d'épaisseur matérialisant l'axe du goniomètre et on

amène le fil au cœur du faisceau grâce au réglage (J) qui imprime un mouvement de translation au chariot (53).

On contrôle ce réglage par photographie.

Enfin l'index du bras goniométrique (56) étant placé au zéro de la graduation, on amène la fente d'exploration au centre du foyer image par translation (réglage G).

Le tableau ci-dessous indique les conditions moyennes de travail adoptées lors de l'étude d'une poudre en utilisant la méthode de Porod. :

Distance source-centre du monochromateur	124,3 mm
Distance monochromateur-fente de réception	497 mm
Distance centre monochromateur-première fente	45 mm
Distance première fente-deuxième fente	160 mm
Distance échantillon-fente de réception	200 mm
Ouverture de la première fente antidiffusante	4,5 mm
Ouverture de la deuxième fente antidiffusante	3,5 mm
Ouverture de la fente de réception	1/100 e mm
Divergence de la fente de réception	1 degré

4) Caractéristiques du faisceau obtenu.

Nous allons examiner brièvement les défauts que peut présenter le faisceau, les remèdes apportés et les résultats obtenus.



Fig. 6 Courbe représentative de l'intensité du faisceau direct en fonction de s

Défauts :

- Séparation défectueuse du doublet $K\alpha_1$ $K\alpha_2$

- Largeur du faisceau au point de focalisation très supérieure à la valeur théorique. ($f' = f \frac{L'}{L}$; f largeur apparente du foyer objet vu sous l'angle trois degrés, L distance source-cristal ; L' distance cristal-point de focalisation).

- Diffusion parasite importante en regard des phénomènes étudiés.

L'imperfection du monochromateur ou de son réglage (II, a), le mauvais réglage des fentes (II, b) sont à l'origine de ces défauts.

La lame de monochromateur a été sélectionnée après en avoir soumis dix à des essais.

Sur les figures 6 et 7 les courbes A, B et C rendent compte de ces défauts ; la courbe D représentant le meilleur faisceau. La courbe E correspond à des conditions identiques à D, mais un tube vide d'air est placé entre l'échantillon et le compteur.

Sur la figure 6 est portée, à une échelle logarithmique, l'intensité en fonction de la distance angulaire au faisceau direct dans un domaine de - 8 à + 8 minutes 2 θ .

Sur la figure 7 la même grandeur est représentée dans un domaine compris entre 10 minutes et 1° 30 2 θ .

- La courbe A de la figure 6 correspond aux conditions expérimentales suivantes :

distance source-cristal erronée de 3 mm
fentes antidiffusantes mises en place
pas de fente de "divergence" avant le compteur.

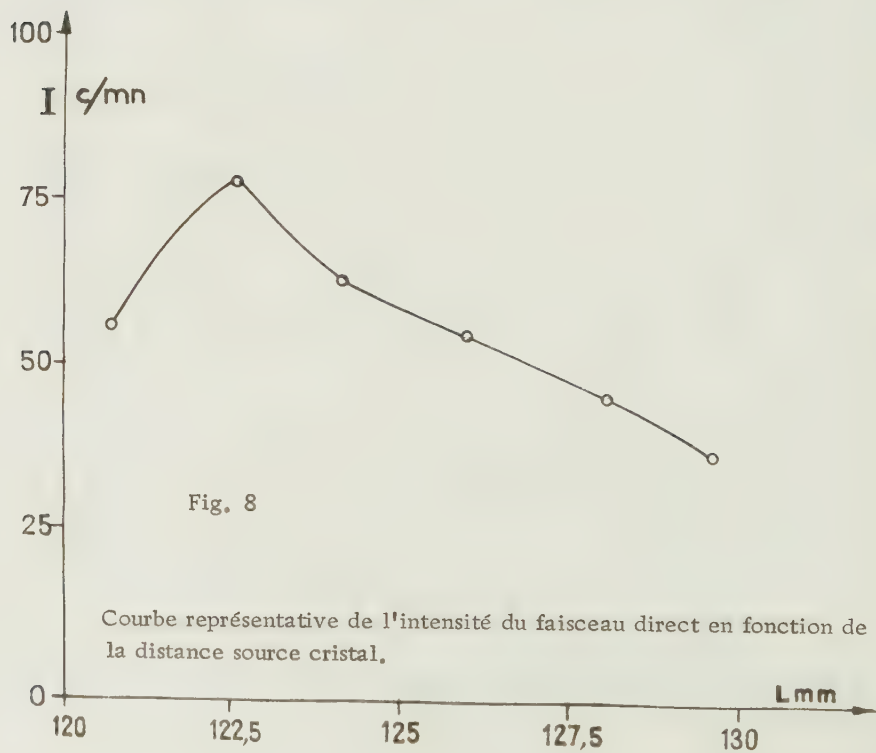
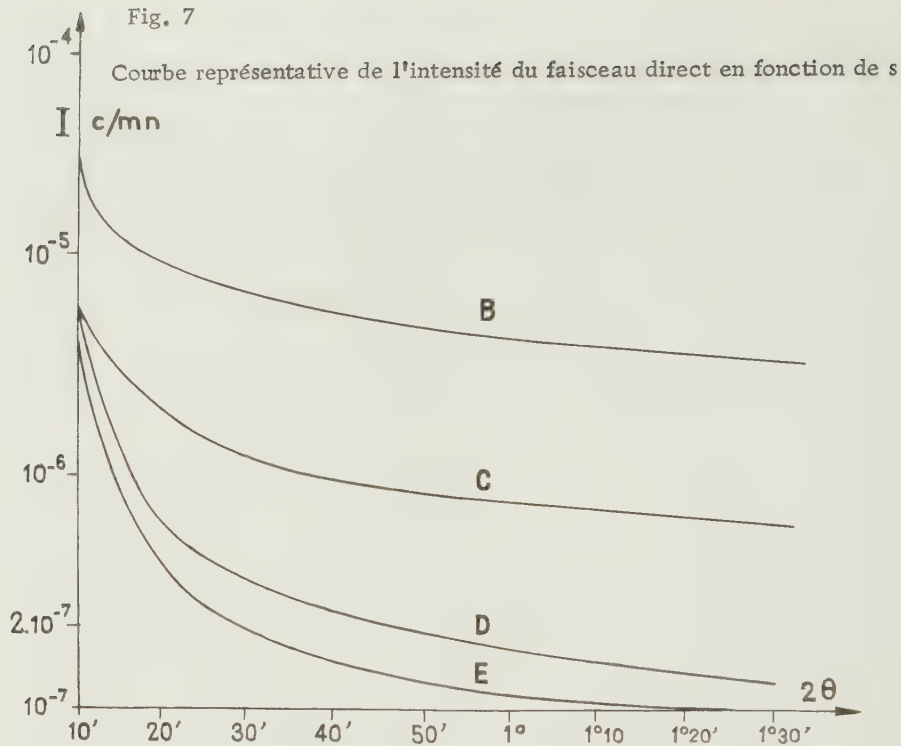
- La courbe B :

distance source-cristal correcte
pas de fente antidiffusantes
pas de fente de "divergence".

- La courbe C :

distance source-cristal correcte
fente antidiffusantes mises en place
pas de fente de "divergence".

Fig. 7



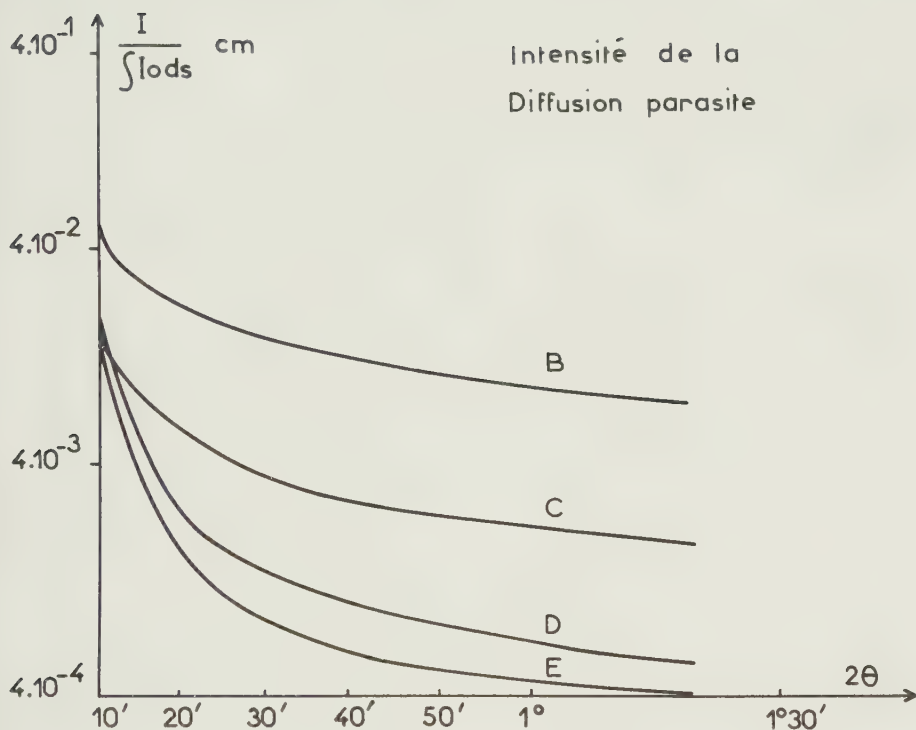


Figure 7 bis

Nous avons tracé les courbes de la Figure 7 bis en rapportant l'intensité de la diffusion parasite à l'énergie totale du faisceau direct ; nous constatons que les 3 courbes B, C, D sont légèrement rapprochées les unes des autres,

- La courbe D correspond à des conditions identiques à celle de la courbe C mais une fente de "divergence" a été placée avant le compteur afin de limiter l'angle solide perçu par la fente d'exploration.

- La comparaison des courbes A et C permet d'apprécier l'importance du premier défaut : le monochromateur mal réglé (courbe A) réfléchit la raie $K\alpha_2$ qui atteint 1/200 de sa valeur initiale ; bien réglé au contraire, le monochromateur ne réfléchit plus que 1/800 de l'intensité initiale de la raie.

- La comparaison des courbes B et C rend compte de l'amélioration apportée par la présence des deux fentes antidiffusantes dans tout le domaine angulaire considéré. La diffusion parasite est réduite de deux à cinq fois, l'expérience prouve qu'en raison du faible coefficient de diffusion du tantale l'amélioration est due surtout à la première fente.

- L'étude comparative des courbes C et D permet d'apprécier l'importance de la fente de "divergence". Cette fente a pour but de limiter la portion de l'espace "vue" par le compteur.

Ainsi une faible fraction des molécules d'air irradiées par le faisceau provoque de la diffusion parasite perçue par la fente de réception du compteur, l'amélioration est surtout sensible aux grands angles où cette diffusion est alors réduite au cinquième de la valeur mesurée sur la courbe C.

La courbe E montre que l'établissement du vide diminue la diffusion parasite de 30 à 80 % au delà de 10 minutes 2θ . Dans ces conditions optimum résumées dans le tableau II, le résidu de la raie $K\alpha_2$ est alors de 1/1000e de son intensité initiale.

Remarque : La figure 8 représente les variations de l'intensité maximum du faisceau en fonction de la distance séparant le tube du monochromateur. On constate qu'il y a lieu de déterminer cette distance L au millimètre près.

C - Facteurs dont dépendent la précision des mesures.

Examinons les différents paramètres dont dépend la précision de la mesure de l'intensité dans l'espace image.

Nous en distinguons deux principaux :

1) Imprécision due aux caractéristiques du foyer image. (Fig. V)

Elle dépend des dimensions a et b du foyer rectangulaire, de l'angle θ à laquelle est faite la mesure et de la distance l séparant l'échantillon de

la fente réceptrice du compteur; d'après Guinier (15) l'expression de cette grandeur est :

$$\Delta \theta = (2 \theta + \frac{a}{2 l}) \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{b}{(4 l \theta + a)^2}}} - (2 \theta - \frac{a}{2 l})$$

Nous voyons qu'aux grands angles, l'imprécision est surtout due à la largeur a du foyer ; dans ce cas,

$$\Delta \theta = \frac{a}{l} = \frac{f \sin (\phi - \alpha)}{l \sin (\phi + \alpha)}$$

f désignant la largeur apparente du foyer du tube,

ϕ l'angle de Bragg pour la radiation utilisée,

α l'angle de taille du quartz par rapport aux plans réflecteurs.

Dans les conditions de travail les plus défavorables, on obtiendrait :

$$\Delta \theta = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{200} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ radian}$$

2) Imprécision due à la largeur de l'échantillon irradiée par le faisceau.

La largeur de la plage irradiée est d ; θ' et θ'' sont les angles sous lesquels sont vus les bords de cette plage depuis le point du plan du détecteur situé à la distance h du faisceau direct.

On trouve :

$$\operatorname{tg} \theta' \approx \frac{h}{1 + \frac{d}{2 l} \left(\frac{d}{2} - h \right)} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg} \theta'' \approx \frac{h}{1 + \frac{d}{2 l} \left(\frac{d}{2} + h \right)}$$

soit :

$$\theta' - \theta'' \approx \frac{h^2 d}{l^3} \approx \theta^2 \frac{d}{l} = \Delta \theta$$

ce qui avec les conditions de travail précédentes conduirait à :

$$\Delta \theta = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ radian}$$

- 3) Imprécision mécanique du goniomètre proprement dit, due aux erreurs de repérage des angles.

Cette cause d'erreur est négligeable dans l'appareil que nous avons réalisé.

- 4) Imprécision due à l'épaisseur de l'échantillon.

Elle intervient peu aux faibles angles, particulièrement avec les corps très absorbants comme l'oxyde de nickel et nous pouvons donc la négliger.



CHAPITRE III

-O-O-

ETUDE DES LIMITES PRATIQUES D'UTILISATION DE LA METHODE DE POROD A LA DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES

-O-O-O-O-O-O-

Nous avons déterminé les limites que permet d'atteindre notre appareillage dans la détermination des grandes ou des très faibles surfaces spécifiques.

Nous avons également étudié deux corps dont les textures très différentes l'une de l'autre sont caractéristiques.

A - Catalyseurs présentant de grandes ou de faibles surfaces spécifiques.

1°) Dans le domaine des grandes surfaces spécifiques nous avons examiné deux Xérogels de silice P, préparés par action de l'acide chlorydrique sur le silicate de sodium.

Ces deux gels ont été désorbés sous vide durant 24 heures à 150 °C avant d'effectuer les mesures par les méthodes de B. E. T. et de Porod. Les surfaces mesurées par la méthode B. E. T. sont respectivement de 680 et 490 m²/g, le rayon moyen des pores 15 et 19 Å, la porosité étant comprise entre 0,4 et 0,5 cm³/g.

La densité de la silice étant 2,25, la formule pratique de calcul en utilisant la méthode de Porod est :

$$S \text{ m}^2/\text{g} = 18,35 \cdot 10^6 \frac{I}{\int I_0 ds} \cdot \frac{1}{m} \cdot s^3$$

$\frac{1}{m}$, qui caractérise l'échantillon est exprimé en cm^2/g , $s = \frac{2\theta}{\lambda}$, étant exprimé en $\text{\AA}^{-1}$.

Le tableau n° 3 rend compte des mesures effectuées et montre que la concordance entre les deux méthodes de mesure est bonne.

Tableau n° 3

Gel P	Masse de l'échantillon (g/cm ²)	S Porod (m ² /g)	Domaine de mesure 2	S BET (m ² /g)	r _p (\AA)
n° 1	7. 10 ⁻²	640	30'-2°	680	15
n° 2	2. 10 ⁻²	420	30'-2°	487	19

Remarque : Nous avons effectué également, sur le gel n° 2, une mesure par les rayons X, sans désorption préalable : la surface obtenue est 273 m²/g au lieu de 420 ; cette différence peut s'expliquer par le fait que ces solides absorbent une quantité d'eau suffisamment importante pour modifier la densité théorique dans des proportions sensibles.

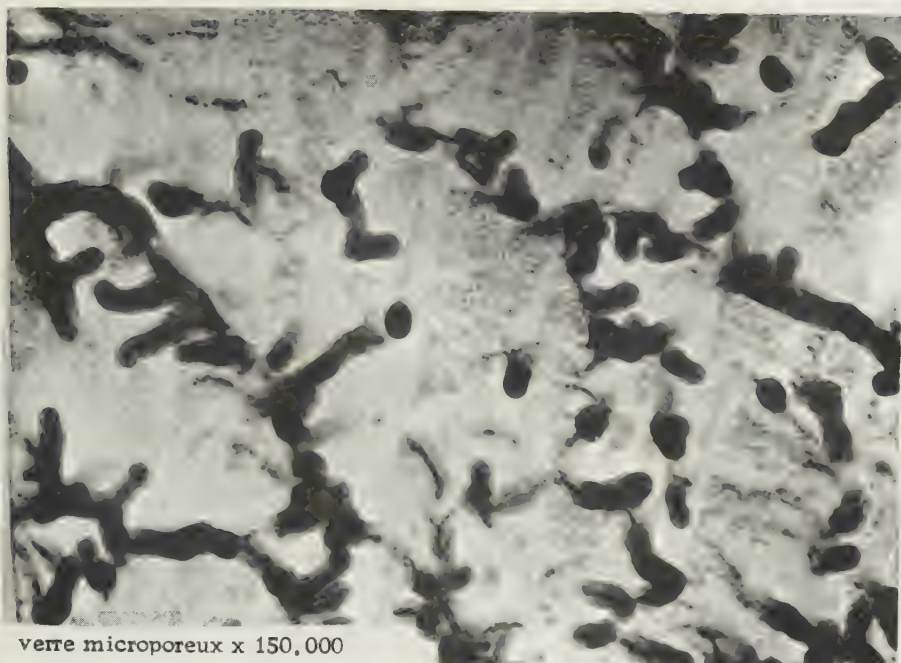
2°) Dans le domaine des faibles surfaces spécifiques, nous avons examiné deux échantillons de carborandum (SiC) de granulométrie différente.

Parallèlement à sa détermination par les rayons X, la surface de ces échantillons a été mesurée par absorption de krypton 85 à la température d'ébullition de l'azote.

La densité théorique du carborandum étant 3,22, la formule pratique utilisé dans la méthode de Porod est :

$$S \text{ m}^2/\text{g} = 8,97 \cdot 10^6 \frac{I}{\int I_0 ds} \cdot \frac{1}{m} \cdot s^3.$$

Le tableau n° 4 rend compte des résultats :



verre microporeux x 150,000

aerosil x 60,000

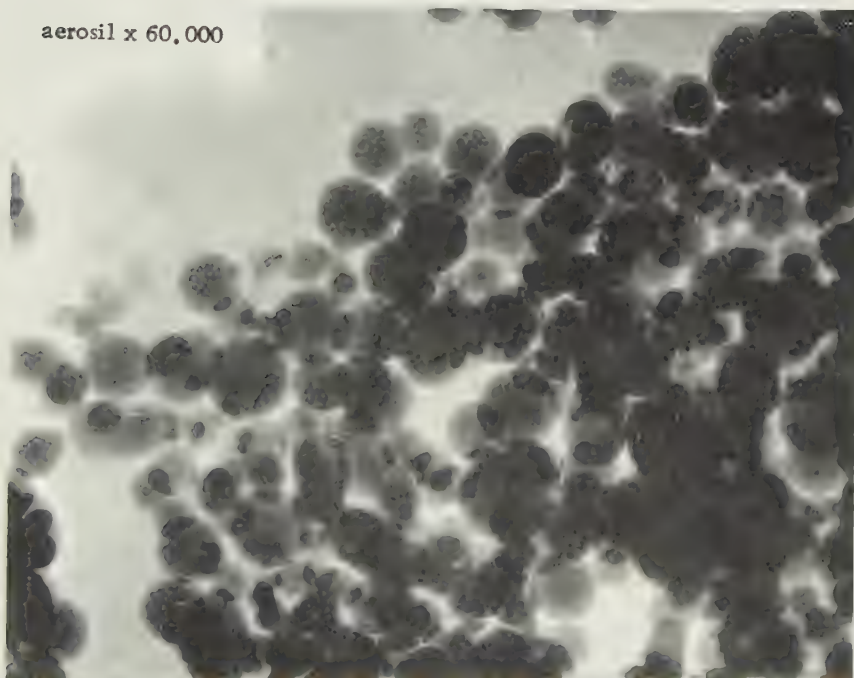


Tableau n° 4

Si - C	Tamis n° 4	S Porod m^2/g	Plage de mesure 2	S Krypton m^2/g	Microscope optique d
n° 1	400	0,42 0,59	10' - 30'		8 - 15
n° 2	200	0,35 0,33	5' - 15'	0,35	12 - 30

B - Etude de corps dont la texture est caractéristique.

Dans le but de savoir si une texture particulière pouvait avoir une incidence sur la détermination de la surface spécifique par la méthode de Porod, nous avons examiné deux échantillons bien connus : tout d'abord un Aérosil qui est une silice de combustion constituée de particules sphériques non poreuses d'un rayon de 165 Å et dont la surface mesurée par la méthode B.E.T. est $41 \text{ m}^2/\text{g}$.

Nous avons étudié ensuite un verre microporeux de même densité, ne comportant pas de particules individualisées mais dont la masse est creusée d'une multitude de pores dont le rayon moyen est 30 Å, la surface mesurée par la méthode B.E.T. étant $135 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les tableaux 5 et 6 donnent les résultats de ces mesures.

Tableau n° 5

Echantillon : Aérosil	S. Porod m^2/g	S BET m^2/g
Désorbé sous vide	41,8	41
Non désorbé	38	

Tableau n° 6

Echantillon : verre microporeux			
S Porod m ² /g	S BET m ² /g	$\overline{r_p}$ Å	Distribution des pores
68	135	30 Å	20 % 15 Å
70			50 % entre 30 - 50 Å

On constate que dans le premier cas la concordance entre les deux méthodes est excellente alors que dans le second cas l'une des mesures est double de l'autre.

Le second cas pourrait s'expliquer en supposant que la distance séparant deux pores voisins de l'échantillon de verre peut être inférieure au pouvoir séparateur de la méthode de Porod.

Ainsi la méthode de Porod permet de mesurer, dans la plupart des cas, des surfaces spécifiques comprises entre 0,5 et 1 000 m²/g. Mais elle peut être en défaut dans le cas où l'échantillon est traversé par de nombreux pores, quand ces derniers peuvent être très proches les uns des autres.



CHAPITRE IV

-O-O-

ETUDE DES OXYDES DE NICKEL

-O-O-O-O-

Nous avons préparé et étudié trois séries d'oxyde de nickel : la première provient de la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté, la seconde des carbonates basiques de nickel, la troisième de l'hydroxyde.

Dans une première partie nous examinerons la préparation de ces oxydes et l'influence des conditions d'obtention sur les résultats auxquels conduisent les mesures par la méthode B.E.T.

Dans une seconde partie, la texture de ces oxydes sera examinée au moyen des rayons X ; Enfin nous rassemblerons les résultats obtenus par ces différentes méthodes et grâce aux clichés de microscopie électronique, nous essaierons de formuler une hypothèse sur la texture des oxydes étudiés.

I. PREPARATION ET DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

A - Oxydes obtenus par pyrolyse du nitrate de nickel hexahydraté.

Nous avons effectué une décomposition thermique du nitrate de nickel suivant trois processus différents : chauffage rapide ou chauffage lent sous pression atmosphérique, chauffage rapide sous vide.

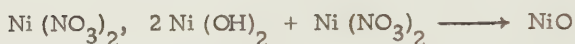
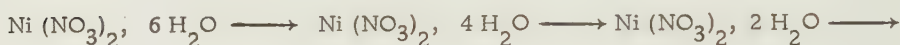
(Pour faciliter la discussion, nous adopterons une abréviation pour chacun des oxydes obtenus, mentionnant le corps de départ et le mode de décomposition adopté : par exemple N.R.A. désigne l'oxyde issu du nitrate de nickel, décomposé par un chauffage rapide à la pression atmosphérique).

a) Chauffage rapide, à la pression atmosphérique ; (série N.R.A.)

Les chauffages rapides sont effectués dans un four ADAMEL type CT5 ; la montée linéaire de température est déterminée par un programme fixé sur un tambour rotatif, thermocouple et porte-échantillons étant placés dans une zone du four où le gradient de température est aussi faible que possible ($\pm 2^\circ\text{C}$) ; enfin un léger balayage d'azote permet d'évacuer les produits de la réaction.

Le corps de départ est le nitrate de nickel hexahydraté recristallisé de formule $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6,1 \text{ H}_2\text{O}$ déterminé par l'analyse chimique du cation de l'anion.

Les étapes de la décomposition décrites par Weigel (³¹) sont :



Dans ces conditions NiO apparaît aux environs de 330°C . Cependant, la température finale à laquelle est portée l'échantillon a une influence prépondérante sur la texture de l'oxyde obtenu. De même la vitesse du chauffage, la masse du nitrate initialement déposée dans les porte-échantillon sont des paramètres importants.

Nous avons étudié l'influence de ces différents paramètres sur la valeur de la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. d'absorption d'azote à sa température d'ébullition en utilisant la portion de l'isotherme correspondant à des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,25.

Nous avons adopté trois méthodes de chauffage distinctes :

1°) Une montée linéaire de température jusqu'à la température finale ; nous indiquerons ce mode de chauffage dans le tableau n° 7 par exemple par $100^\circ/\text{heure} \longrightarrow 400^\circ\text{C}$.

2°) Une montée linéaire de température suivie d'un palier de chauffage à la température finale ; dans le tableau n° 7 nous indiquerons par exemple $180^\circ/\text{heure} \longrightarrow 310^\circ\text{C}$, 2 heures à 310°C .

3°) Une montée de température rapide (30 minutes environ) suivie d'un palier de chauffage à la température finale ; dans le tableau nous indiquerons par exemple 3 heures à 310°C .

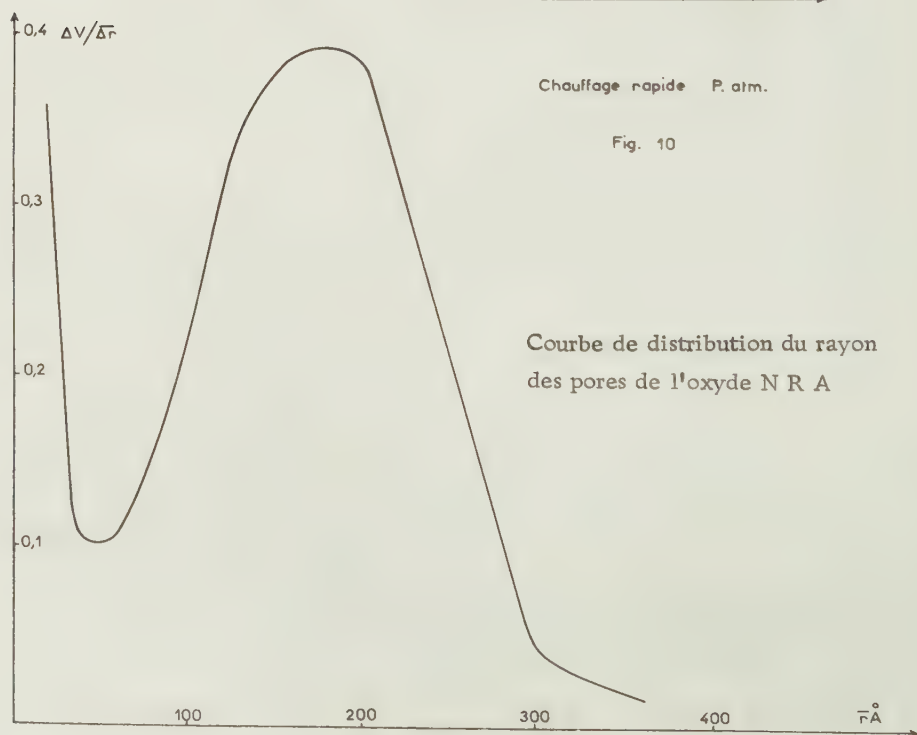
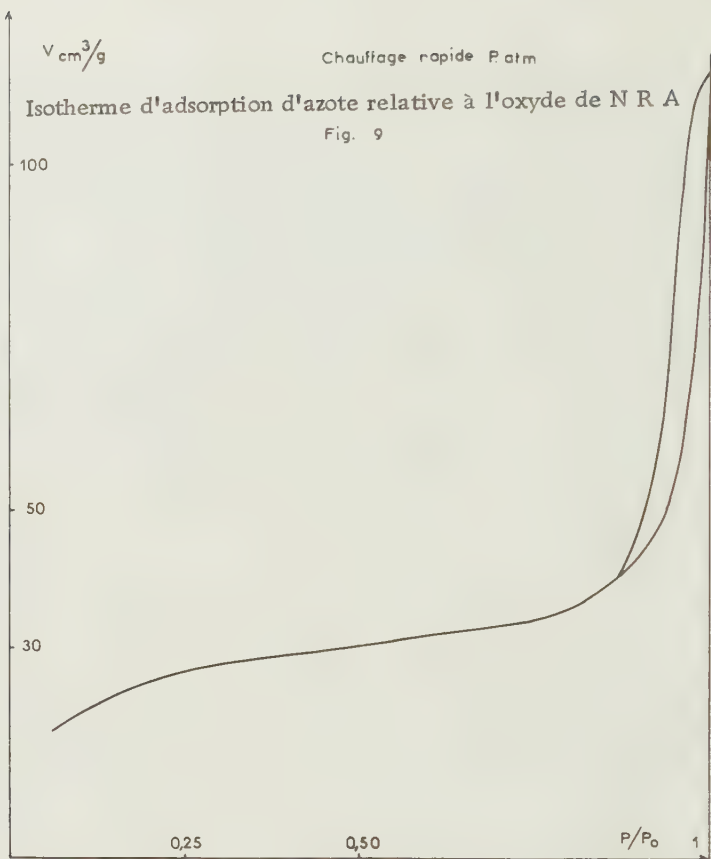
Nous avons constaté, que pour que les résultats soient reproductibles, il est nécessaire de disposer l'échantillon de nitrate dans des nacelles à fond plat, soit par exemple 1 g dans un récipient de 5 cm^2 de section.

TABLEAU 7

DECOMPOSITION DU NITRATE DE NICKEL HEXAHYDRATE PAR CHAUFFAGE RAPIDE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE - N R A

Echantillon	Mode de chauffage	* % MATIERE RESTANTE		Surface spécifique m ² g ₋₁ méthode B. E. T
		avant desorption	après desorption à 150°C sous 10 ₋₄ mmHg	
I	1 100°/heure → 400°C	25,9	25,7	24
	2 180°/heure → 360°C	26,3	25,7	35
	3 180°/heure → 347°C	27,1	25,7	95
II	1 180°/heure → 310°C	26	25,7	110
	2 heures à 310°C			
	2 180°/heure → 310°C	28,6	27,6	48
	1 heure à 310°C			
	3 180°/heure → 300°C	26,8	26,1	81
	3 heures à 300°C			
	4 180°/heure → 320°C	26,5	26	102
III	3 heures à 320°C			
	5 180°/heure → 335°C	25,9	25,7	115
	1 1 heure à 300°C	27	26,8	79
	2 4 heures à 300°C	27,2	26,8	76
	3 4 heures à 320°C	26,5	25,8	90
	4 4 heures à 330°C	26,2	25,7	90
	5 4 heures à 340°C	26	25,7	59

* Le pourcentage théorique correspondant à la décomposition $(\text{Ni NO}_3)_2 \cdot 6,1 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO}$ est de 25,55%



En raison de la faible vitesse de décomposition du nitrate, nous avons constaté au cours de nombreuses expériences préliminaires, en utilisant le premier mode de chauffage, que dans des conditions apparemment identiques, les surfaces des oxydes pouvaient varier de 50 à 90 m²/g. D'autre part le frittage des échantillons (échantillons I, tableau n° 7) se produit facilement.

Comme le montre le tableau n° 7, les échantillons préparés par le deuxième mode de chauffage, sont peu reproductibles (échantillons II).

Par contre, les oxydes préparés en employant le troisième mode de chauffage présentent des surfaces très reproductibles, voisines de 90 m²/g ; les échantillons destinés aux mesures par les rayons X, ont été préparés suivant ce processus : un chauffage d'une demi heure jusqu'à 320°C, température qu'on maintient durant 4 heures.

L'isotherme d'adsorption d'azote à sa température d'ébullition, relative à cet oxyde, a été étudiée ; elle est du type II de la classification de Brunauer (33) Figure 9, mais présente un crochet d'hystérésis à des valeurs élevées de P/P₀. Nous avons, grâce à cette isotherme, déterminé la courbe de distribution de la taille des pores en appliquant la méthode de Pierce (34), en donnant à l'épaisseur de la multicouche la valeur proposée par Halsey (35) ; d'autre part le calcul a été conduit en utilisant les tables de constantes calculées par Imelik et François-Rossetti (36) Figure 10.

Il existe des pores, dont la présence donne lieu à un crochet d'hystérésis ; ces pores ont un rayon supérieur à 40 Å, la valeur la plus fréquente du rayon étant 170 Å. La surface calculée à partir de ce volume poreux est 18 m²/g ; le rayon moyen des pores calculé à partir de la formule $\frac{2V}{S}$ est 42 Å ; le rayon moyen des sphères supposées non poreuses qui conduiraient à la surface B. E. T. et donné par la formule $\frac{3}{Sd}$ est : 52 Å.

b) Chauffage lent à la pression atmosphérique (abréviation utili-

sée dans le tableau n° 8, N₂L.A.)

La décomposition du nitrate de nickel par chauffage lent a été effectuée dans une étuve dont on augmente la température de 15°C/jour jusqu'à l'obtention de l'oxyde ; les étapes intermédiaires décrites par WEIGEL (31) sont identiques à celles observées lors du chauffage rapide ; cependant, en raison de la grande durée de l'expérience, le nitrate anhydre ne coexiste pas avec le nitrate basique qu'on obtient pur ; de plus, les paliers thermogravimétriques sont beaucoup plus marqués.

Dans ces conditions l'oxyde apparaît à des températures voisines de 230°C.

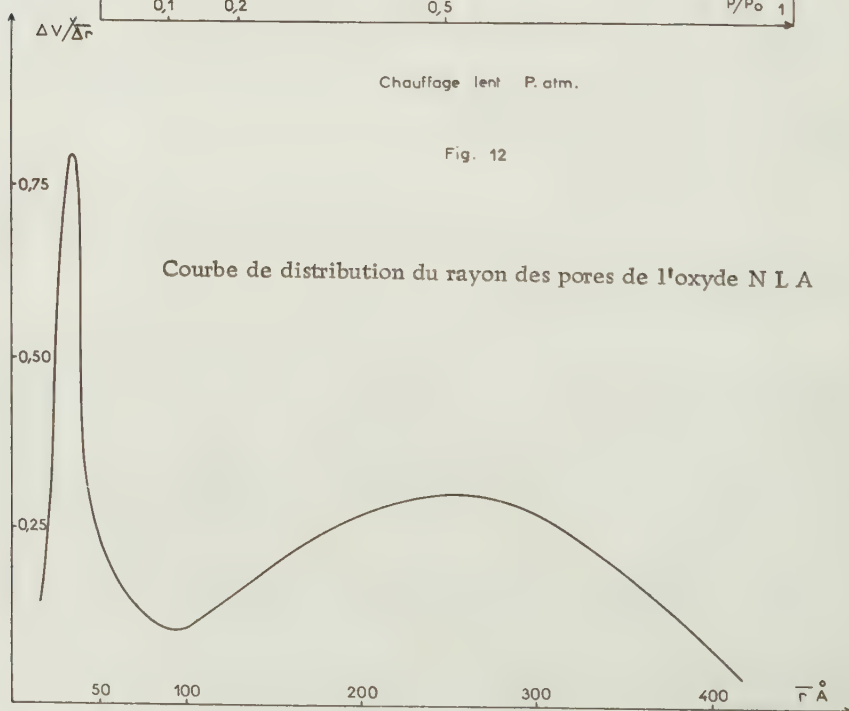
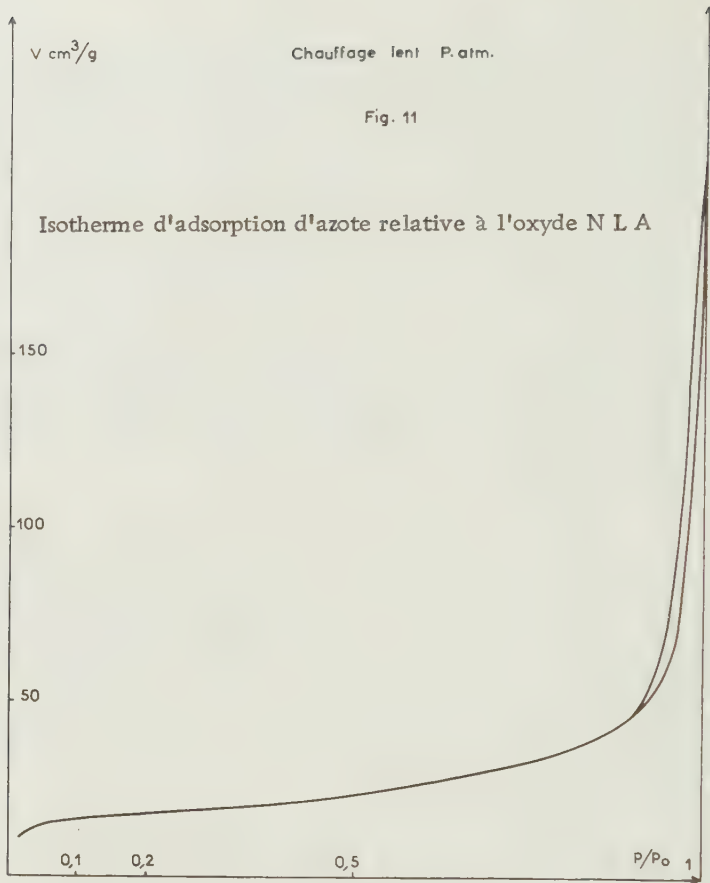


TABLEAU 8

DECOMPOSITION DU NITRATE DE NICKEL HEXAHYDRATE EN CHAUFFAGE
LENT A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE N L A

Echantillon	Programme	% DE MATIERE RESTANTE *		Surface spécifique
		avant désorption	après désorption	m ² g-I
			à 150°C sous	méthode B. E. T.
			10 ⁻⁴ mmHg	
I				
	1	15°/24 heures	26,5	25,7
		→229°C		11
	2	15°/24 heures	26	25,7
		→252°C		53
	3	15°/24 heures	25,8	25,7
		→280°C		18
II		15°C/24 heures →210°C		
	1	7 jours à 210°C	27	26,1
	2	14 jours à 210°C	26,3	25,8
	3	21 jours à 210°C	26,2	25,7
III		15°C/24 heures-220°C		
	1	2 jours à 220°C	26,5	25,8
	2	4 jours à 220°C	26,2	25,8
	3	6 jours à 220°C	26	25,7
IV		15°C/24 heures → 215°C		
		7 jours à 215°C	26,3	65

* Pourcentage théorique 25,55 %

TABLEAU 9

DECOMPOSITION DU NITRATE DE NICKEL HEXAHYDRATE PAR CHAUFFAGE
RAPIDE SOUS VIDE - N R V

ECHANTILLON	PROGRAMME	% DE MATIERE RESTANTE	SURFACE B. E. T. $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
I	1	80°C/heure	
		De 50 à 282°C	28
			63
	2	80°C/heure	
		De 50 à 286°C	28
			101
	3	80°C/heure	
		De 50 à 290°C	26,6
			96
	4	80°C/heure	
		De 50 à 292°C	27,4
			120
	5	80°C/heure	
		De 50 à 298°C	26,3
			103
II	Isotherme de 4 heures		
		à 310°C	26
			100

Du tableau n° 8, qui résume les essais effectués, on peut conclure que l'échantillon présentant la plus grande surface est préparé en maintenant la température 7 jours à 215°C. Cet échantillon (n° 4) dont la surface est $65 \text{ m}^2/\text{g}$ est destiné aux mesures par les rayons X ; l'isotherme d'adsorption d'azote est du même type que dans le cas précédent, la limite inférieure des rayons des pores est 45 Å et la surface correspondante à ces pores calculée à partir de l'hystérésis de l'isotherme est $17 \text{ m}^2/\text{g}$; enfin le rayon moyen des pores est 87 Å et le rayon de sphères non poreuses dont la surface spécifique serait $65 \text{ m}^2/\text{g}$ est 68 Å. Figures 11 et 12.

c) Décomposition du nitrate de nickel hexahydraté par chauffage
rapide sous vide. (abréviation utilisée N. R. V.)

Lorsque la pyrolyse du nitrate de nickel hexahydraté s'effectue

sous un vide de 10^{-4} mmHg, les paliers thermogravimétriques observés correspondent à la formation de nitrate de nickel dihydraté et de nitrate de nickel anhydre (7).

Lors des essais de préparation, nous avons constaté qu'un chauffage rapide sous vide de l'hexahydrate provoquait des projections de liquide ; pour éviter ces projections, il nous a fallu d'abord atteindre le palier du dihydrate au moyen d'un chauffage de 15 heures à 50°C.

La décomposition du nitrate dihydraté en oxyde a ensuite été conduite de deux manières distinctes : soit par un chauffage en montée linéaire de température de 80°C/heure jusqu'à une température de 280°C à 300°C, soit par un chauffage isotherme de trois heures à une température de même ordre de grandeur.

Les résultats des différents essais sont consignés dans le tableau n° 9 ; dans le cas présent, une désorption sous vide est évidemment inutile.

Les échantillons destinés aux mesures par les rayons X (N° II) ont une surface mesurée par la méthode B.E.T. de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; l'isotherme d'adsorption d'azote est du type II mais les pores ont un rayon sensiblement plus faible que dans les cas précédents, puisqu'ils sont compris entre 60 Å et 10 Å et que leur rayon est 21 Å ; La surface poreuse calculée à partir de cet isotherme est de $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. (Figures 13 et 14).

B - Description des oxydes dérivés des carbonates basiques de nickel.

Nous avons décomposé deux des trois carbonates basiques préparés et étudiés par FRANCOIS ROSSETTI et IMELIK (36) : le carbonate K dont la formule globale est $1,1 \text{ NiCO}_3, \text{ Ni}(\text{OH})_2$ et le carbonate C dont la formule est $1,3 \text{ NiCO}_3, \text{ Ni}(\text{OH})_2$.

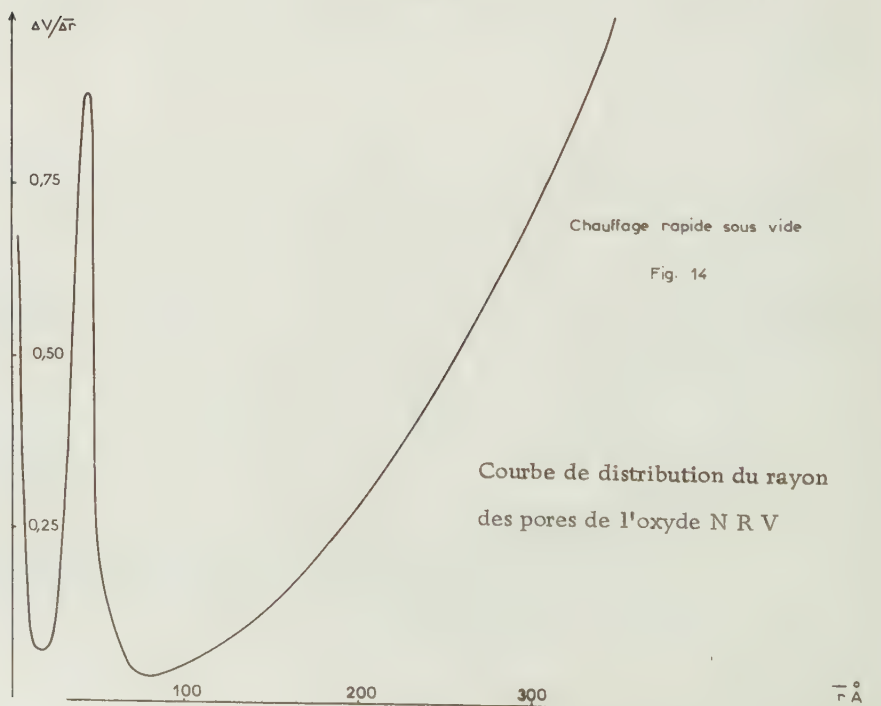
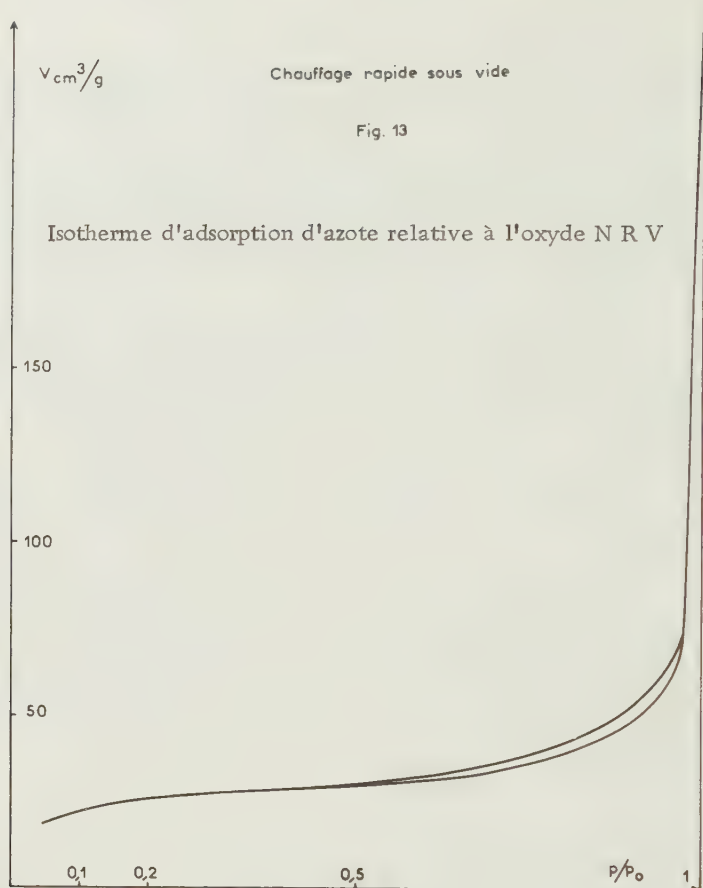
Le carbonate K est préparé en faisant réagir 1 volume de solution de Nitrate de nickel 0,7 N et 1 volume de solution de carbonate de potassium 2,4 N. Le précipité est lavé soigneusement et séché à température ambiante.

La variété commerciale ou carbonate C est préparée en faisant réagir 4 volumes de la solution de nitrate de nickel et 1 volume de la solution de carbonate.

a) Oxydes obtenus par décomposition du carbonate K

Le carbonate K a été décomposé sous vide soit par chauffage lent soit par chauffage rapide.

Dans le cas du chauffage lent, (abréviation C.K.I.V.) l'oxyde peut-être obtenu, d'après les auteurs cités, à une température inférieure à 200°C.



67 % des pores ont alors un rayon inférieur à $19 \text{ \AA}$, ce qui est une particularité intéressante ; cependant pour limiter la durée de l'expérience, nous avons adopté une température de 230°C , atteinte à raison de $15^{\circ}\text{C}/\text{jour}$ et à laquelle l'échantillon a été maintenu 2 semaines.

Pour un tel échantillon, la surface mesurée par la méthode B. E. T. est d'environ $170 \text{ m}^2/\text{g}$; l'isotherme d'adsorption d'azote est du type II et montre, par l'étendue de son crochet d'hystérésis une distribution de pores d'une grande amplitude dont les rayons sont compris entre 20 et $300 \text{ \AA}$; la surface calculée à partir du crochet d'hystérésis n'est que de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et atteint $138 \text{ m}^2/\text{g}$, si on poursuit le calcul jusqu'à des pressions relatives correspondants à des pores de $10 \text{ \AA}$ de rayon ; la poursuite de ce calcul est d'ailleurs justifiée puisque le rayon moyen des pores tiré de la formule $\frac{2V}{S}$ est $19,5 \text{ \AA}$.

Le carbonate K a été également décomposé par un chauffage rapide sous vide (nous utilisons l'abréviation (C. K. R. V.) en effectuant une première montée de température de $100^{\circ}/\text{heure}$ jusqu'à 180°C , température qu'on maintient 24 heures ; on effectue ensuite une seconde montée de température de $100^{\circ}/\text{heure}$ jusqu'à 315°C , et on maintient l'échantillon 3 heures à 315°C . La mesure de la surface spécifique par la méthode B. E. T. conduit à une valeur de $138 \text{ m}^2/\text{g}$; l'isotherme d'adsorption d'azote est du type II et la distribution des pores est sensiblement identique à la précédente, les plus petits pores ayant un rayon de $19 \text{ \AA}$.

La surface poreuse calculée à partir de l'isotherme est $88 \text{ m}^2/\text{g}$ si on poursuit le calcul jusqu'aux pressions relatives correspondant aux pores de $19 \text{ \AA}$, et $140 \text{ m}^2/\text{g}$ si on atteint la pression relative correspondant à des pores de $14 \text{ \AA}$ de rayon ; le rayon moyen calculé à partir de l'expression $\frac{2V}{S}$ est $36 \text{ \AA}$.

b) Oxyde obtenu par décomposition du carbonate C (nous utilisons l'abréviation C. C. R. A.)

La décomposition du carbonate C à la pression atmosphérique a été effectuée par une montée linéaire de température de $60^{\circ}/\text{heure}$ jusqu'à 250°C , température qui a été maintenue 15 heures.

La surface de cet échantillon mesurée par la méthode B. E. T. est $120 \text{ m}^2/\text{g}$ et l'isotherme d'adsorption d'azote montre que la distribution des rayons des pores est hétérogène, la limite inférieure étant $22 \text{ \AA}$.

La surface poreuse calculée à partir de l'isotherme en poursuivant le calcul jusqu'à des pressions relatives correspondant à des pores de $22 \text{ \AA}$ est $118 \text{ m}^2/\text{g}$; le rayon moyen donné par la formule $\frac{2V}{S}$ est $35 \text{ \AA}$ et le rayon de sphères non poreuses constituant une poudre dont la surface spécifique serait $120 \text{ m}^2/\text{g}$, est $42 \text{ \AA}$.

c) Oxyde issu de l'hydroxyde de nickel (nous utiliserons l'abré-
viation H.V.)

L'hydroxyde a été préparé par la méthode préconisée par Merlin et Teichner (38) par précipitation à partir du nitrate au moyen de l'ammoniaque concentré ; l'hydroxyde obtenu est lavé par centrifugation et décomposé sous vide en 24 heures à 220°C.

La surface spécifique de l'oxyde mesurée par la méthode B.E.T est $115 \text{ m}^2/\text{g}$; comme l'isotherme ne présente pas de crochet d'hystérésis, on conclut que le solide ne présente pas de pores dont les rayons soient compris entre 20 et $500 \text{ \AA}$.

d) Oxyde de nickel fritté issu du nitrate de nickel hexahydraté.
(nous utilisons l'abréviation N.R.A.F.)

Dans le dessein de compléter la gamme des oxydes étudiés, nous avons pyrolysé trois échantillons de nitrate de nickel hexahydraté, à la pression atmosphérique, mais à des températures sensiblement plus élevées que dans le cas de l'échantillon N.R.A.

La description de ces échantillons figure dans le tableau n° 10.

TABLEAU 10			
N°	Mode de chauffage	% matière restante	Surface spécifique m^2/g méthode BET
1	6 h à 330°C	25,8	29 - 31,5
2	14 h à 345°C	25,7	6
3	4 h à 900°C	25,7	1,9 - 2,5

Nous disposons ainsi de 4 séries d'oxyde de nickel dont les surfaces sont comprises en 2 et $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Comme cela était prévisible, nous avons constaté que trois paramètres liés les uns aux autres jouent un grand rôle dans la texture de l'oxyde obtenu : le pourcentage de matière résiduelle, la température finale, le temps durant lequel cette température est maintenue.

Examinons séparément chacun des oxydes décrits :

1°) l'oxyde obtenu par pyrolyse du nitrate, à la pression atmosphérique, en chauffage rapide (N.R.A.) doit être préparé à une température inférieure à 330°C et représentera moins de 26,5 % du poids du sel de départ, pour présenter une surface importante : (tableau 7, échantillon N.R.A. III). On constate que la désorption sous vide ne permet pas d'atteindre le pourcentage théorique (25,55).

2°) l'oxyde N.L.A., préparé à partir du nitrate par chauffage lent à la pression atmosphérique présente un pourcentage de matière résiduelle inférieur à 26,5 mais la surface spécifique obtenue ne dépasse pas 65 m²/g.

A l'examen du tableau n° 8, on constate que la température à laquelle la décomposition est terminée varie de 210°C (cas de la série N.L.A. II, échantillon n° 3 préparé en 21 jours), à 280°C (cas de la série N.L.A. I, échantillon n° 3 préparé en 24 heures) ; L'échantillon destiné aux mesures par les rayons X constitue donc un compromis entre une température élevée maintenue peu de temps et une température plus basse appliquée durant plusieurs semaines : en effet, en 7 jours à 215 °C, la décomposition est achevée et la surface maximale (série N.L.A. IV).

3°) le nitrate pyrolysé par un chauffage rapide sous vide (tableau n° 9, série N.R.V.) conduit à des oxydes dont les surfaces spécifiques mesurées par la méthode B.E.T. atteignent ou dépassent 100 m²/g, même lorsqu'il reste 28 % de matière résiduelle; dans cette série, la température nécessaire sous vide à l'obtention de l'oxyde est inférieure de 30 à 50 degrés à celle nécessaire à la pression atmosphérique.

4°) Au cours du frittage, on constate que les oxydes perdent d'abord rapidement leur surface, mais qu'il faut atteindre 800°C pour que celle-ci devienne inférieure à 10 m²/g.

Les oxydes dérivés du nitrate présentent une isotherme d'adsorption d'azote à sa température d'ébullition qui est du type II de la classification de Brunauer.

Le rayon moyen des pores formés est très différent dans les trois cas et semble lié à la formation du nitrate anhydre de nickel comme composé intermédiaire ; ainsi en chauffage lent à la pression atmosphérique, le nitrate anhydre ne se forme pas et le rayon moyen des pores est 85 Å ; en chauffage rapide, ce nitrate anhydre coexiste avec le nitrate basique et le rayon moyen calculé est 42 Å. Enfin, lorsque le nitrate anhydre se forme à l'état pur en chauffage sous vide, le rayon moyen calculé est alors 22 Å. Ceci explique le paradoxe que les oxydes obtenus par chauffage lent à la pression atmosphérique n'aient qu'une surface spécifique de 65 m² g⁻¹ alors qu'on obtient près de 100 m² g⁻¹ en chauffage rapide.

5°) Les oxydes dérivés des carbonates sont conformes à ceux décrits par IMELIK et ROSSETTI (36) bien que les conditions de préparation, imposées par la durée des expériences (température plus élevée) n'aient pas permis d'obtenir des surfaces spécifiques dépassant $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des distributions de pores très étroites.

6°) L'oxyde dérivé de l'hydroxyde présente une isotherme également du type II mais n'est pas poreux.

II - ETUDE DES OXYDES DE NICKEL AU MOYEN DES RAYONS X.

Nous allons tout d'abord essayer de déterminer la signification physique du paramètre R_0 ; ensuite, nous donnerons le moyen de calculer pratiquement les paramètres énumérés au chapitre I, enfin nous exposerons les résultats obtenus.

A - Signification Physique du paramètre R_0

Si nous examinons les courbes représentatives de l'intensité diffusée en fonction de s , tracées sur papier logarithmique, nous distinguons trois comportements possibles :

En premier lieu, la loi théorique de Porod ($I = \frac{k}{s^3}$) conduisant à une droite de pente - 3 peut être suivie dans un vaste intervalle angulaire soit par exemple $1^\circ 30'$ à $5^\circ 20'$ pour la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre. Dans ce cas l'hypothèse concernant l'assimilation de la surface de séparation des phases à son plan tangent est justifiée et l'adjonction à la loi de Porod du terme en $\frac{k'}{R_0^2 s^5}$, inutile.

Le second cas possible est celui où la courbe expérimentale ne vérifie la loi de Porod qu'à partir du $4^\circ 20'$ par exemple.

Dans ce cas, le terme complémentaire en $\frac{k'}{R_0^2 s^5}$, améliore sensiblement l'accord entre la courbe expérimentale et la loi théorique.

On constate que la valeur de R_0 obtenue est d'autant plus faible que l'écart entre la loi de Porod et la courbe expérimentale est plus grande, et que le domaine où s'applique la correction est plus étendu.

Cela s'explique par la présence de surface de séparation des phases de faible rayon de courbure dont l'assimilation à un plan est une approximation insuffisante à l'échelle des longueurs d'ondes utilisées.

Il existe enfin un cas intermédiaire très fréquent, où la loi de

Porod est suivie dans un domaine relativement vaste (2°30 à 5° par exemple) mais où le calcul de R_0 est possible par l'adjonction du terme en $\frac{k'}{R_0^2 s^5}$ qui améliore la concordance entre la courbe expérimentale et la loi théorique dans un domaine restreint mais non négligeable.

Cependant pour que le paramètre R_0 calculé à partir de la loi théorique:

$$I(s) = \frac{\pi^2 n_0^2 I_e s}{3} + \frac{3\pi^2}{4} \frac{n_0^2 I_e s}{R_0^2 s^5}$$

ait un sens, il faut que cette grandeur, calculée successivement à partir de toutes les valeurs de s comprises dans l'intervalle où la correction est applicable, conserve sensiblement la même valeur numérique.

Dans le cas des oxydes de nickel étudiés ci-dessous, les variations d'un bord à l'autre de l'intervalle n'excèdent pas 15 %; ces variations peuvent être expliquées par la présence au sein de l'échantillon d'interfaces dont les rayons de courbures sont très différents.

Cependant, le dénominateur de l'expression donnant R_0 est une différence de 2 termes grands par rapport à leur différence, si bien qu'une erreur de 1 % sur chacun des termes, peut occasionner une erreur de 5 à 10 % sur R_0 .

B Calcul pratique des différents paramètres

Nous avons déterminé les différents paramètres mentionnés au chapitre I.

Nous allons examiner les formules pratiques qui conduisent à l'obtention de ces grandeurs dans le cas particulier de l'oxyde de nickel.

I - Surface spécifique.

La formule pratique donnant la surface spécifique en utilisant la théorie de POROD s'écrit :

$$S \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} = 2,164 \cdot 10^6 \int \frac{I}{I_0 ds} \cdot \frac{1}{m} s^3$$

où $s = \frac{2\theta}{\lambda}$ θ étant exprimé en radians, λ en $\text{\AA}$; où $\frac{1}{m}$ est l'unité de surface de l'échantillon par unité de masse exprimée en $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$;

où I est l'intensité exprimée en coups par minute au point d'abscisse s et où

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I_0 \, ds$$

est l'énergie totale incidente diminuée de l'absorption physique due à la traversée de l'échantillon. L'obtention de cette intégrale est réalisée en deux étapes.

1°) - On effectue un enregistrement de l'intensité de tout le rayonnement qui a traversé l'échantillon (notons que ce rayonnement comporte l'intensité diffusée et le résidu du faisceau direct), jusqu'à $s \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1}$ environ on effectue alors une intégration graphique de cet enregistrement.

2°) - La correspondance entre l'unité d'abscisse et s est connue; reste à déterminer la correspondance entre I et l'unité d'ordonnée : il suffit d'effectuer un comptage en un point du faisceau d'abscisse connue ; par exemple on effectue un comptage pour $s = 0$; on obtient alors $\int_{-\infty}^{+\infty} I_0 \, ds$

2 - Rayon R_0

A partir de l'expression donnée au chapitre I, on calcule aisément l'expression suivante, adaptée au cas des oxydes de nickel :

$$R_0 = \sqrt{\frac{0,75 \, S \int I_0 \, ds}{s^2 (2,164 \cdot 10^6 \frac{1}{m} \cdot I_0 \cdot s^3 - S \int I_0 \, ds)}}$$

La différence qui figure au dénominateur de cette expression mesure l'écart à la loi théorique de POROD dans la région où la courbe représentative de l'intensité diffusée s'écarte de la droite de pente -3.

3 - Distance d'inhomogénéité L_0

La longueur $L_0 = \frac{4(1-\phi)V}{S}$ où v est le volume de l'échantillon, S sa surface totale et ϕ la porosité, peut être aisément tirée de la surface spécifique S_{sp} . En effet, $1 - \phi = \frac{dr}{dth}$, dr et dth étant les densités réelles et théoriques.

$$\text{Comme } S_{sp} = \frac{Sdr}{V} \text{ on peut écrire } l_0 = \frac{4}{S_{sp} \times dth}$$

soit si S_{sp} est exprimé en $m^2 g^{-1}$, et l_0 en Å,

$$l_0 = \frac{4 \cdot 10^4}{S_{sp} \times dth} = \frac{5860}{S_{sp}}$$

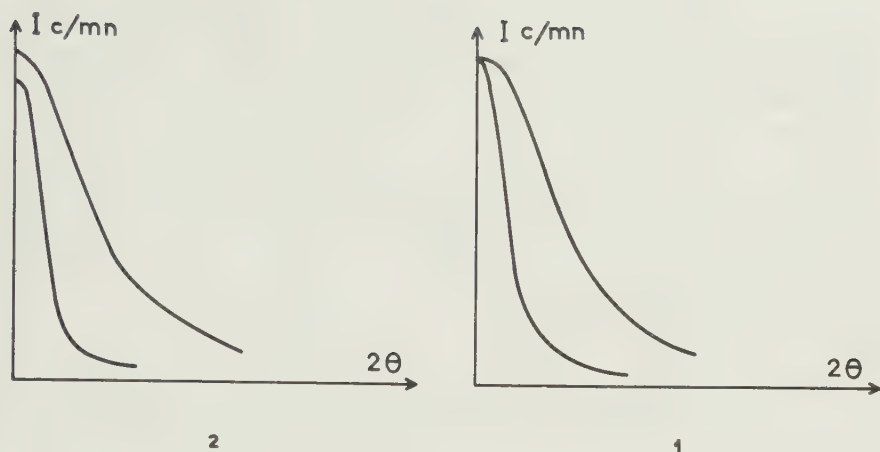


Figure 15

Représentation du faisceau direct et du faisceau diffusé avant (1) et après correction au zéro (2).

4 - Distance d'Hétérogénéité " l_c "

Elle est calculée à partir de l'expression

$$l_c = \frac{I}{\eta} \frac{\int_0^{\infty} I(s) ds}{\int_0^{\infty} s \cdot I(s) ds}$$

Il faut déterminer les deux intégrales $\int I(s) ds$ et $\int I(s) s \cdot ds$.

La première est obtenue par intégration graphique de la courbe représentative de l'intensité diffusée, déduction faite de l'intensité transmise directement et de la diffusion à vide.

Cependant, dans cette intégrale, la partie la plus importante provient de l'intensité diffusée aux faibles angles qui est mal connue, quelle que soit la perfection de l'appareillage utilisé.

Lorsqu'on utilise la raie $K \alpha$ du cuivre, notre appareillage permet d'obtenir l'intensité diffusée avec certitude à partir de 3 minutes 2θ ,

Dans les 3 premières minutes, la courbe représentative de l'intensité diffusée présente un maximum artificiel provoqué par la supposition arbitraire que $I = 0$ pour $s = 0$; nous avons donc élaboré une méthode de correction par approximations successives qui permet d'obtenir une courbe plus proche de la réalité.

On suppose que $I(0) = I(2 \cdot 10^{-4})$; cela permet de calculer de nouvelles valeurs de la diffusion à vide à retrancher de la courbe expérimentale pour obtenir l'intensité diffusée $I(s)$.

On obtient ainsi les valeurs $I_1(0, 5 \cdot 10^{-4})$, $I_1(10^{-4})$,
 $I_1(1, 5 \cdot 10^{-4})$, $I_1(2 \cdot 10^{-4})$ etc..

On trace alors la courbe $\text{Log } I_1 = f(s^2)$ qui est sensiblement une droite et dont l'extrapolation au zéro conduit à une nouvelle valeur du $I(0)$.

Cela permet alors de recalculer les nouvelles valeurs de la diffusion à vide qu'on retranche de la courbe expérimentale et qui permettent de calculer les nouvelles valeurs $I_2(1, 5 \cdot 10^{-4})$, $I_2(2 \cdot 10^{-4})$, etc. (Figure 15 1 et 2)

L'opération est répétée plusieurs fois et on constate que la suite $I_n(0)$ converge assez rapidement :

L'intégrale $\int_0^\infty s I(s) ds$ est calculée à partir de la courbe $I(s)$ tracée sur papier millimétré de grand format avec trois échelles différentes.

On réalise alors les intégrations :

$$\int_0^\infty s I(s) ds = \int_0^{s_1} s I(s) ds + \int_{s_1}^{s_2} s I(s) ds + \dots + \int_{s_{n-1}}^{s_n} s^{(k)} I(s) ds$$

à partir du point où $I(s)$ suit la loi de POROD, on effectue l'intégration avec $I(s) = \frac{k}{s^3}$.

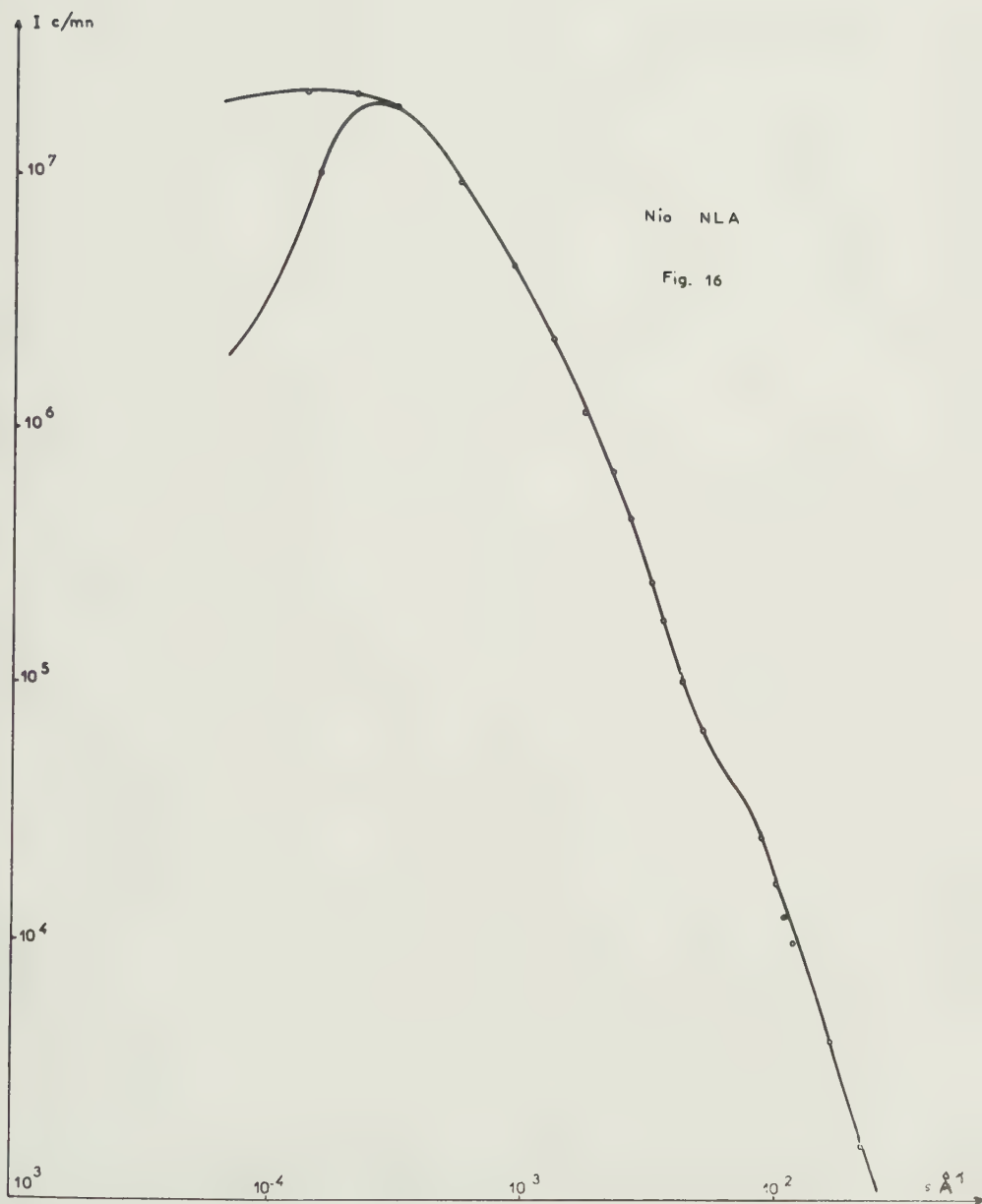
5 - Porosité -

L'expression donnée au chapitre I s'écrit :

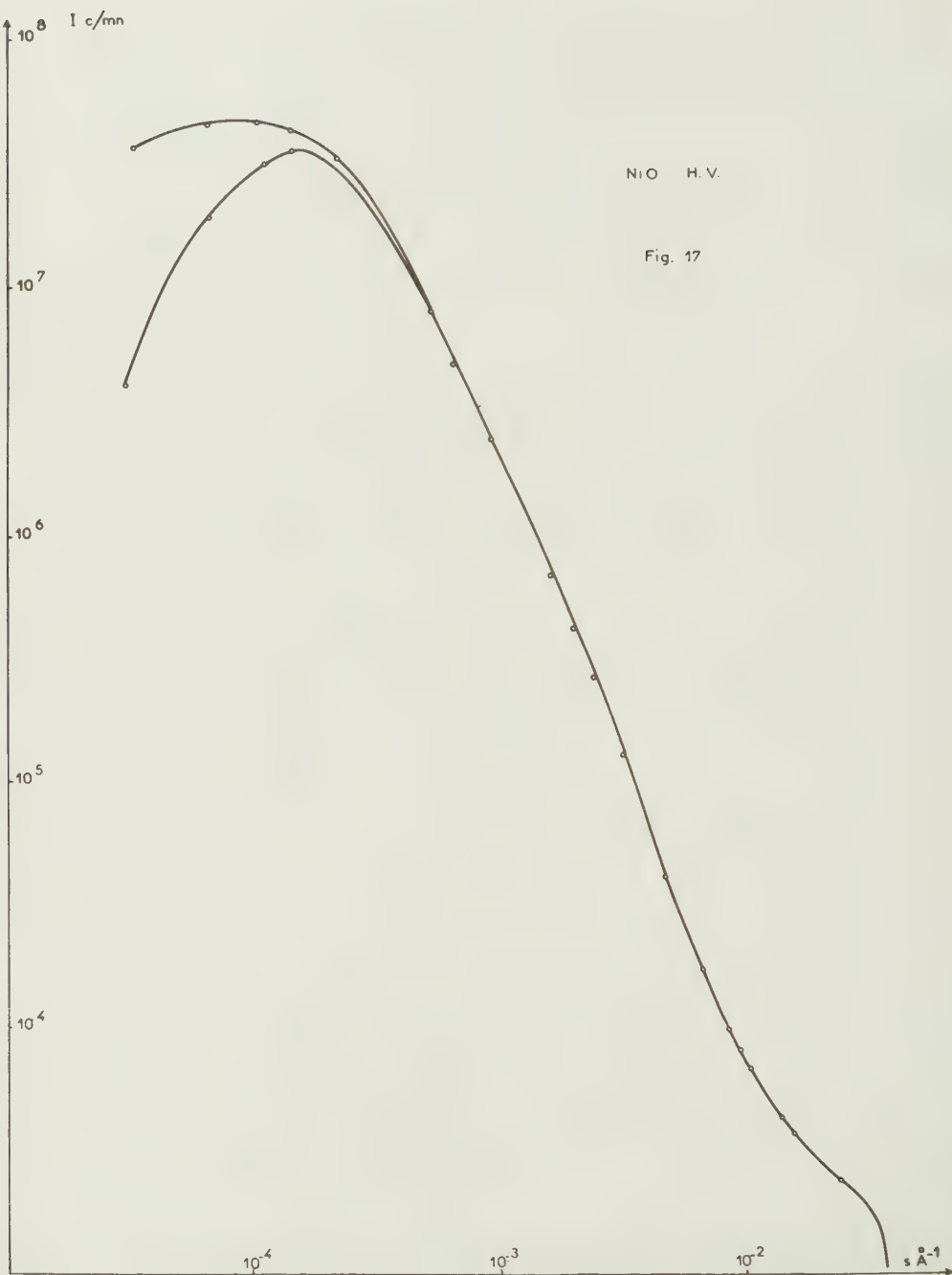
$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{2 \pi \int_0^\infty s I(s) ds}{7,16 \cdot 10^{-3} n_0 \lambda^2 \int_{-\infty}^{+\infty} I_0 ds \text{ m}} \\ &= 54,4 \cdot \frac{\int_0^\infty s I(s) ds}{m \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(s) ds} \end{aligned}$$

6 - Paramètre "a".

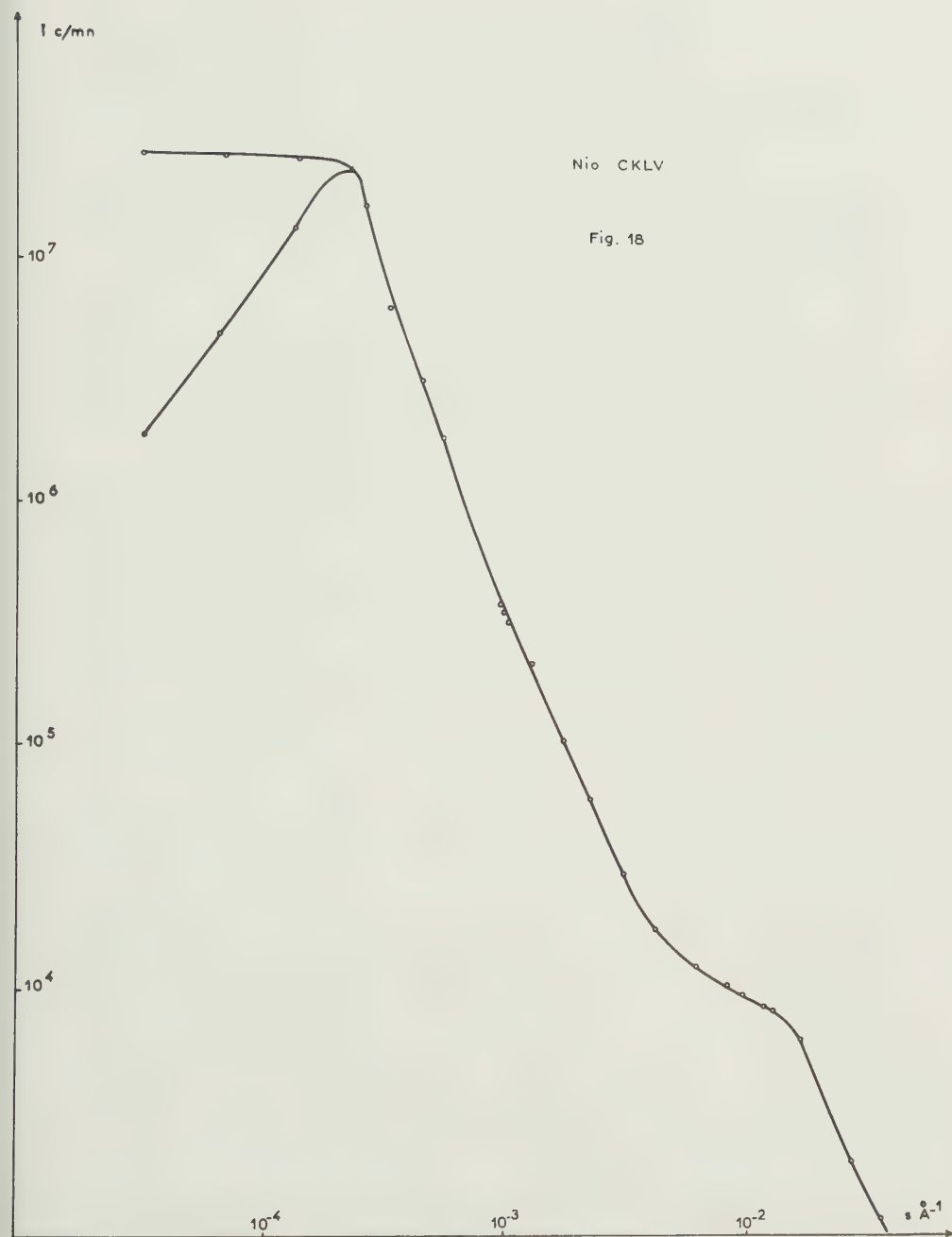
Le paramètre "a" introduit par DEBYE se calcule en traçant la courbe représentative de $I^{-2/3}$ en fonction de s^2 ; si cette courbe est une droite, le rapport $\left(\frac{\text{Pente}}{\text{ordonnée à l'origine}} \right)^{1/2}$ est égal à "a".



Courbe représentative de la fonction $I(s)$ pour l'oxyde N L A



Courbe représentative de la fonction $I(s)$ pour l'oxyde H V



Courbe représentative de la fonction $I(s)$ relative à l'oxyde C K L V

C - RESULTATS OBTENUS

Les paramètres relatifs aux oxydes décrits plus haut ont été calculés au moyen des formules pratiques exposées au paragraphe B, et sont rassemblés dans les tableaux 11, 12, 13.

Dans le tableau 11, figurent les 6 paramètres relatifs aux oxydes dont les surfaces mesurées par les deux méthodes sont voisines ; deux d'entre eux NRA, NLA proviennent de la pyrolyse du nitrate hexahydraté ; le troisième HV, de celle de l'hydroxyde.

Les figures 16 et 17 représentent les courbe I (s) à l'échelle logarithmique pour les deux oxydes NLA et HV avant et après correction ; ces courbes montrent que dans le cas de l'oxyde NLA, la loi de POROD est suivie dans un vaste intervalle angulaire (R_0 est donc grand), que dans le cas de l'oxyde HV, la loi de POROD n'est pas suivie avant $5^\circ 2\theta$ (R_0 petit).

Nous avons placé dans le tableau 12 les mêmes paramètres, pour les oxydes dont les surfaces mesurées par la méthode de POROD sont très inférieures à celles mesurées par la méthode B.E.T. ; ce sont les trois oxydes issus des carbonates : CKRV, CKLV, CCRA et l'un des oxydes issu du nitrate : NRV.

La figure 18 représente la courbe I (s) relative à l'oxyde CCRA ; on constate que cet oxyde est un cas intermédiaire entre ceux donnés plus haut (NLA, HV) puisque la loi de POROD s'applique entre $4^\circ 30'$ et $6^\circ 2\theta$.

Dans le tableau 13, figurent les trois oxydes NRAF et l'oxyde de NLAC dont les surfaces mesurées par la méthode de POROD sont supérieures aux surfaces mesurées par la méthode B.E.T.

Dans le tableau 14, figurent les valeurs de R_0 relatives à chacun des échantillons étudiés mais calculées pour différentes valeurs de s.

REMARQUE : Pour vérifier la précision de ces méthodes d'intégration employées, nous avons comparé les rapports des aires des faisceaux directs et transmis à l'absorption calculée à partir de l'expression $\exp(-\mu \rho x)$, l'épaisseur x étant mesurée à l'aide d'un comparateur permettant d'apprécier le micron.

<u>MASSE D'ECHANTILLON</u>	<u>EXP ($\mu \rho x$)</u>	<u>T/T'</u>
g cm^{-2}		
$7 \cdot 10^{-2}$	13,1	16,3
$4 \cdot 10^{-2}$	4,6	5,7
$1,7 \cdot 10^{-2}$	2	2,65

La différence entre les deux mesures provient vraisemblablement de l'écrasement de l'échantillon provoqué par la pression des touches du comparateur.

TABLEAU XI

METHODE UTILISANT LES RAYONS X					METHODE UTILISANT L'ADSORPTION D'AZOTE				
Echantillons masse g/cm ²	Méthode de Porod S m g ⁻¹ 2 ⁻¹	Paramètre R ₀ R domaine de mesure Å 2θ	l ₀ ° Å	l _c ° Å	a ° Å	Porosité Rx : N ₂ :	S BET m ² g ⁻¹	S poreuse m ² g ⁻¹	i p̄ = 2V S ° Å
NiO issu du nitrate de nickel hexahydraté décomposé par chauffage rapide à pression atmosphérique NRA									
1,25.10 ⁻²	80		72	400	75	: 0,2	81	18	42
1.10 ⁻²	82,5	2° 45' - 5°	85	1° 40' - 2° 45'	71	370	86		
0,85.10 ⁻²	84						88		
NiO issu du nitrate de nickel hexahydraté décomposé par chauffage lent à pression atmosphérique NLA									
0,96.10 ⁻²	64,2				260		66	17	83
2,71.10 ⁻²	65,7	2° - 5°	133	1° 20' - 2°		0,25 : 0,3	65		
1,19.10 ⁻²	64,5				270	0,22 : 0,3			
1,71.10 ⁻²	64,8				250				
NiO issu de l'hydroxyde de nickel décomposé par chauffage sous vide HV									
2,1.10 ⁻²	108	5° - 6°	28	2° 15' - 5°			120		
3,3.10 ⁻²	106			53	680	0,4 : 0	116		

TABLEAU XII

METHODES UTILISANT LES RAYONS X							METHODES UTILISANT L'ADSORPTION D'AZOTE				
Echantillons g/cm ²	Méthode de Porod		Paramètre R _O		l _O ° Å	a ° Å	Rx : N ₂ :	S BET m ² g ⁻¹	S poreuse m ² g ⁻¹	2V S ° Å	
	S m ² g ⁻¹	domaine de mesure °	R _O ° Å	domaine de mesure °							
NiO issu du nitrate de nickel hexahydraté décomposé sous vide en chauffage rapide NRV											
6,42. 10 ⁻²	50						: 0, 11 :	101	60 ° → 10 Å	21	
2,14. 10 ⁻²	52	4° - 6°	67,5	113	350		: 0, 12 :	103			
4,12. 10 ⁻²	53						: :		50 ° → 15 Å	22	
NiO issu du carbonate de nickel "type k" décomposé en chauffage rapide sous vide CKRV											
1,12. 10 ⁻²	68	3°30 - 6°	57,5	84			: 0, 31 :	140	50 ° → 20 Å	35	
1,31. 10 ⁻²	70						: :		140 ° → 16 Å		
NiO issu du carbonate de nickel "type K" décomposé en chauffage lent sous vide CKLV											
6,51. 10 ⁻²	85						: :	160	50 ° → 20 Å	19,5	
2,4. 10 ⁻²	81	4° - 6°	54	69	565	28	: 0, 16 :	170	138 ° → 10 Å		
NiO issu du carbonate de nickel "type C" décomposé en chauffage rapide pression atmosphérique CCRA											
3,4. 10 ⁻²	53	4°30 - 6°	57,5	100			: 0, 22 :	125	120 ° → 22 Å	36	

TABLEAU XIII

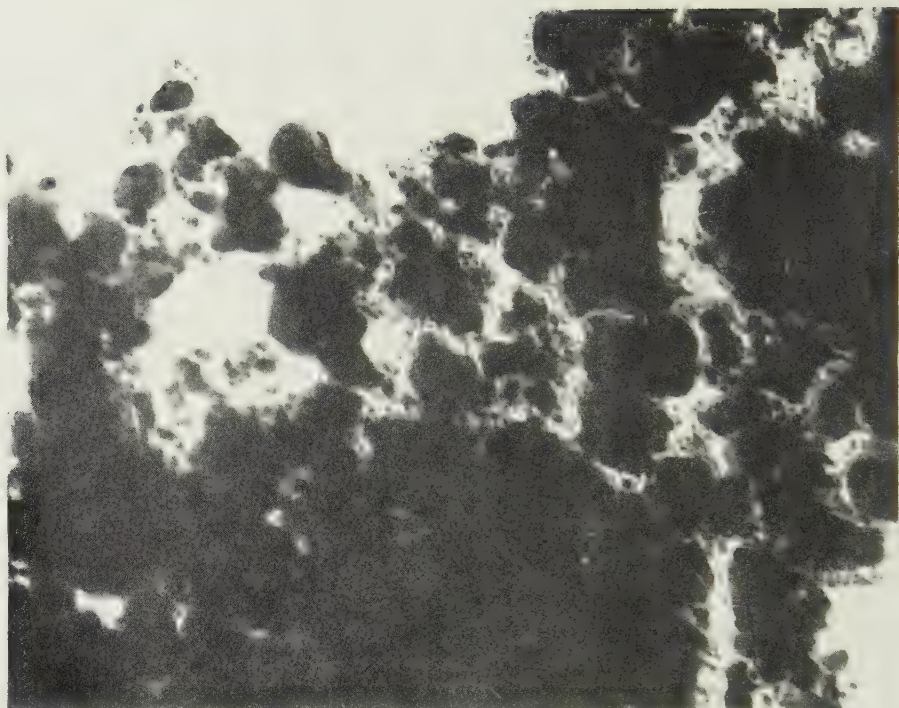
NiO issu du nitrate de nickel hexahydraté décomposé en chauffage rapide sous pression atmosphérique NRAF					
n°	Echantillons masse g cm ⁻²	Température de chauffage	S Porod m ² g ⁻¹	domaine de mesure 2 θ	S BET m ² g ⁻¹
1	2,42 x 10 ⁻² 4,16 x 10 ⁻²	330°C	28 26,5	50' - 3°30'	31,5 29
2	1,7010 ⁻² 1,2110 ⁻²	345°C	19 20,5	40' - 3°	6
3	1,5110 ⁻² 2,1110 ⁻²	900°C	6 7	30' - 1°30'	1,9 2,5
ECHANTILLON NLA COMPRISE : NLAC					
	Force : t	l _c Å	S Porod m ² /g	domaine de mesure 2θ	S BET m ² /g
	2 t 2,5 t 3 t 15 t	188 180 179 174	57* 53 59 50	1°30-4°	56 40

TABLEAU XIV

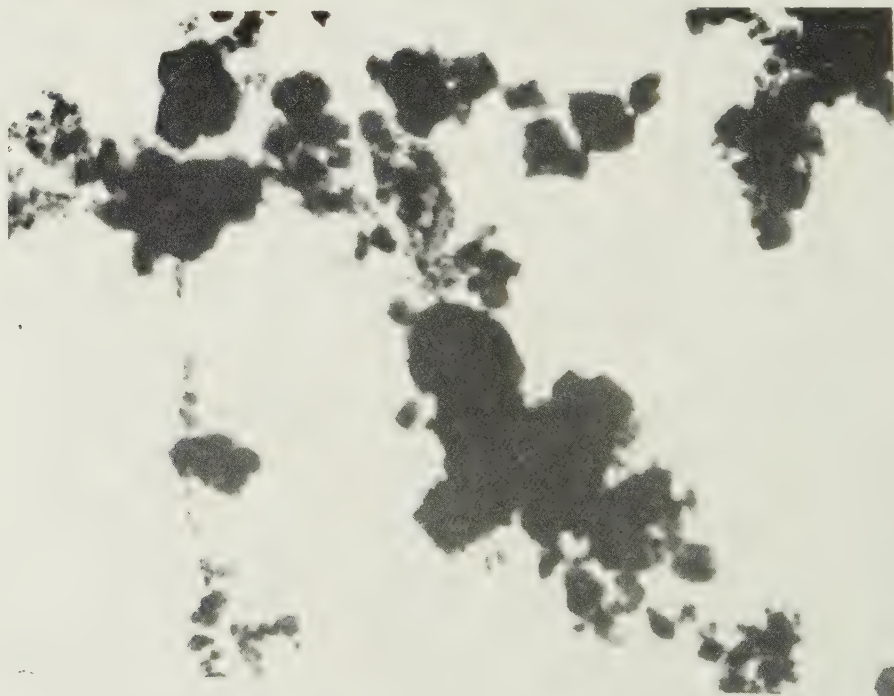
ECHANTILLON	R_o Å	2θ degré	plage de mesure de R_o 2θ	$\frac{R_o}{\text{Å}}$
NIA	131 147 121	1°20' 1°32' 1°43'	1°15 - 2°	133
NRA	87,5 81 87,5	1°45 2° 2°30	1°40 - 2°45	85,3
NRV	68,5 63,5 64 74	2° 2°15 2°30 2°45	1°30 - 4°	67,5
H.V	28,8 26 28,4	2°20' 3°30 4°	2° - 5°	27,7

TABEAU XIV Suite

ECHANTILLON	R_o Å	2 θ degré	plage de mesure de R_o 2 θ	$\overline{R_o}$ Å
CKRV	56 59	2°30 3°	2° - 3°30	57,5
CKLV	48 55 59	2°30 3° 3°15	1°45' - 4°	54
CCRA	61 59 57,4 53 58	2° 2°30 3° 3°30 4°	1°30 - 4°	57,7



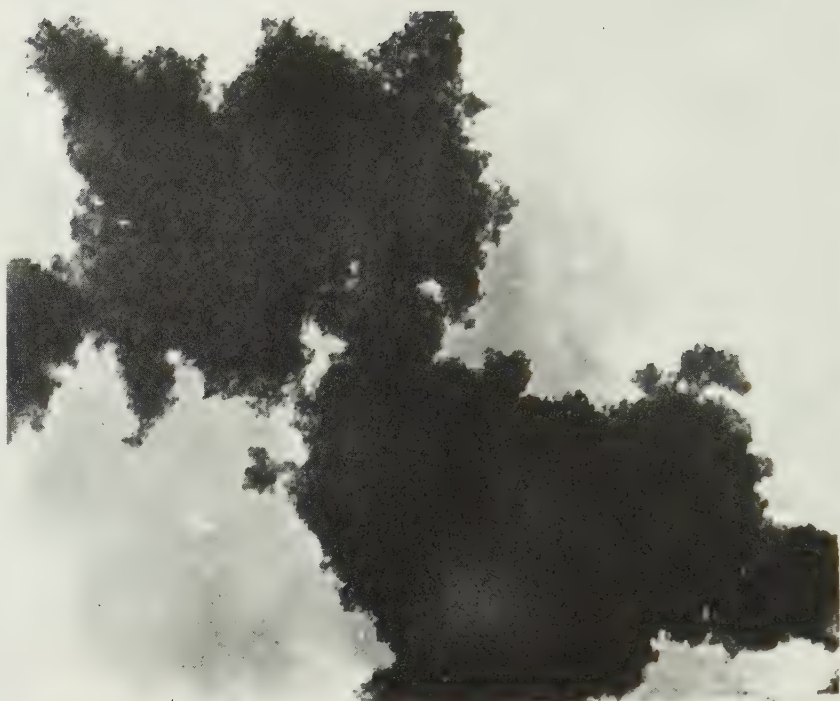
Oxyde C K L V



Oxyde N R A x 30,000



Oxydes H. V. x 53,000



Oxyde CCRA x 100,000



Oxyde CKRV x 220,000

III. Conclusions sur la texture des oxydes de nickel étudiés,

Grace aux renseignements fournis par les techniques d'adsorption d'azote, par les mesures au moyen des rayons X et en nous appuyant dans certains cas sur les renseignements fournis par des clichés de microscopie électronique, nous formulerons une hypothèse sur la texture de chacun des oxydes étudiés.

Rappelons que nous avons obtenus trois groupes de résultats, présentés dans les tableaux 11, 12 et 13 ; nous y avons placé les oxydes dont les surfaces spécifiques mesurées par la méthode de B E T sont soit égales, soit supérieures soit inférieures à celles mesurées par les méthodes de rayons X.

Examinons d'abord la texture des oxydes figurant dans le tableau n° 11.

1°) Oxyde N R A.

La surface mesurée par la méthode de Porod et celle mesurée par la méthode de B E T sont en excellent accord soit 82 et 85 m²/g. La surface calculée à partir du crochet d'hystérésis de l'isotherme est faible soit 18 m²/g.

A partir de 2°45'2 θ, on peut appliquer la loi de Porod $I = \frac{KS}{s^3}$ et entre 1°40' et 2°45' la courbe expérimentale soit la loi théorique corrigée $I = \frac{KS}{s^3} + \frac{K'S}{R_o^2 s^5}$ dont l'application conduit à une valeur moyenne de R_o de 85 Å.

En admettant que le solide soit constitué de particules sphériques, leur rayon, calculé à partir de la formule $\frac{3}{S \cdot d}$ où S est la surface de B E T et d la densité théorique, est 52 Å.

L'examen du cliché de microscopie électrique (CM1) montre que les plus petites particules ont entre 70 et 100 Å de rayon ; le cliché montre également qu'il existe des ensembles plus importants, constitués par la réunion des petites particules, dont le diamètre atteint 500 à 600 Å et dont la présence et la forme cubique peut être due à la température de préparation élevée (320°C).

En conclusion, cet oxyde est essentiellement constitué par des particules dont les rayons mesurés par 3 méthodes sont compris entre 50 et 100 Å.

L'échantillon contient une certaine proportion de pores, constitués probablement par la soudure des particules, et dont le rayon moyen ($\overline{r_p} = 42 \text{ Å}$) est grand ; la loi de Porod est applicable dès 2°45' ; Toutefois en deçà de 2°45' on observe une augmentation de pente de la courbe expérimentale, qui vérifie alors la loi corrigée.

2°) Oxyde N L A.

L'application de la méthode de B E T et de celle de Porod conduisant à la même valeur de la surface spécifique soit $65 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface des pores dont la présence provoque un crochet d'hystérésis de l'isotherme est $17 \text{ m}^2/\text{g}$ des particules sphériques dont la surface extérieure serait $65 \text{ m}^2/\text{g}$ auraient un rayon de $68 \text{ \AA}$.

En fait, comme il est possible de calculer R_0 entre $1^\circ 15'$ et $2^\circ 20'$ et que la valeur moyenne obtenue est $133 \text{ \AA}$ et que de plus le rayon moyen des pores atteint $82 \text{ \AA}$, on peut penser qu'il existe un nombre important de particules dont le rayon atteint $130 \text{ \AA}$.

En conclusion, comme dans le cas précédent, nous avons affaire à un oxyde, constitué de particules de 70 à $80 \text{ \AA}$ de rayon ; ces particules peuvent se grouper et il se forme aussi des pores de grandes dimensions, dont l'examen par les rayons X est très facile puisque la courbe expérimentale (Figure 16) suit la loi de Porod dès $2^\circ 20'$.

3°) Oxyde H V.

La courbe expérimentale représentant l'intensité diffusée en fonction de s , suit très mal la loi de Porod et il faut atteindre $5^\circ 20'$ (Figure 17) pour qu'on puisse faire le calcul de la surface ; la valeur obtenue pour la surface spécifique ($105 \text{ m}^2/\text{g}$) est néanmoins proche de la valeur trouvée par la méthode B E T qui est $115 \text{ m}^2/\text{g}$. Entre $2^\circ 15'$ et 5° la courbe expérimentale suit la loi théorique corrigée dont l'application conduit pour R_0 à une valeur de $28 \text{ \AA}$; cette valeur très faible est l'indice d'hétérogénéités de très faible rayon ; cette hypothèse est confirmée par l'examen des clichés de microscopie électronique (C^{M2}) : ceux-ci montrent en effet que l'oxyde est constitué de feuillets bidimensionnels dont l'épaisseur est seulement de 20 à $30 \text{ \AA}$, bien que les dimensions de la face, de forme hexagonale, atteignent 500 à $600 \text{ \AA}$. D'autre part en supposant que le solide soit constitué de parallélépipèdes rectangles, on peut aisément effectuer un calcul conduisant à une formule analogue à celle utilisée dans le cas des sphères. En effet supposons que le solide soit constitué de feuillets dont la section carré a pour côté a et dont l'épaisseur est e ; la surface spécifique d'un tel solide est $S = \frac{2a^2}{a^2 e \rho}$, ρ étant la densité théorique du solide ; donc : $S \text{ m}^2/\text{g} = \frac{2}{e \rho}$ et si $S = 115 \text{ m}^2/\text{g}$, on obtient : $e = 26 \text{ \AA}$, ce qui est en excellent accord avec les mesures de microscopie électronique, et la valeur de R_0 .

En conclusion, nous sommes en présence d'un oxyde dont la texture est très particulière puisqu'elle est constituée de plaquettes non poreuses dont l'épaisseur n'est que de 20 à $30 \text{ \AA}$. On peut penser que la faible épaisseur de ces

plaquettes provoque une brusque augmentation de la pente de la courbe expérimentale qui ne vérifie pas la loi de Porod avant $5^\circ 2\theta$.

Etudions maintenant la texture des oxydes figurant dans le tableau 12, qui présentent une surface mesurée par la méthode B E T très supérieure à celle donnée par les mesures à l'aide des rayons X.

1°) Oxyde N R V

La mesure de la surface spécifique effectuée par la méthode de diffusion centrale des rayons X est la moitié de celle donnée par la méthode d'adsorption d'azote soit respectivement 52 et $102 \text{ m}^2/\text{g}$. Mais la très faible valeur du rayon moyen des pores ($\overline{r_p} = 22 \text{ \AA}$) et le fait que même si on poursuit le calcul de la surface poreuse au delà du crochet d'hystérésis de l'isotherme, jusqu'à des pores d'un rayon de $10 \text{ \AA}$, on n'obtient qu'une surface de $60 \text{ m}^2/\text{g}$, prouvent qu'il existe des pores dont le rayon atteint 6 ou 8 Å de rayon.

L'examen des clichés de microscopie électronique (CM_3) montre qu'il n'existe aucun ensemble individualisé dont le diamètre soit inférieur à $200 \text{ \AA}$, par contre on peut voir de nombreuses taches claires correspondant à des cavités et dont la dimension approche le pouvoir séparateur du microscope, soit $10 \text{ \AA}$.

D'autre part, la loi de Porod n'est applicable qu'à partir de $4^\circ 2\theta$ et entre $1^\circ 30'$ et $4^\circ 2\theta$, l'application de la loi corrigée permet de calculer une valeur de R_0 qui est $67 \text{ \AA}$, ce qui est très inférieur aux valeurs de 85 et $133 \text{ \AA}$ obtenues pour les deux oxydes issus du nitrate.

En conclusion, nous pouvons dire que la texture de cet oxyde peut être représentée par une "éponge" creusée de capillaires dont certains sont si fins que leur dimension semble être inférieure au pouvoir séparateur de la méthode de Porod comme nous avons pu le vérifier par l'étude des solides qui suivent.

2°) Oxyde C K R V.

La surface de cet oxyde mesurée au moyen des rayons X est également la moitié de celle mesurée par la méthode de B E T soit 70 et $140 \text{ m}^2/\text{g}$; cependant, la surface poreuse correspondant au crochet d'hystérésis de l'isotherme n'étant que $88 \text{ m}^2/\text{g}$, il existe également des pores de faible rayon; la valeur élevée trouvée pour le rayon moyen ($\overline{r_p} = 36 \text{ \AA}$) est due au grand étalement de la courbe de distribution des rayons des pores, la présence des grands pores étant mise en évidence par la valeur élevée du volume poreux ($0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$).

De la partie de la courbe expérimentale qui suit la loi corrigée (entre 2° et $3^\circ 30'$) on déduit une valeur de R_o égale à $57,5 \text{ \AA}$, valeur relativement faible qui confirme la présence de pores de faible rayon.

Les clichés de microscopie électronique (CM_4) relatifs à cet oxyde présentent 2 aspects :

On distingue des filaments très denses de $100 \text{ \AA}$ de largeur et de 800 à $1\,000 \text{ \AA}$ de longueur et des surfaces plus claires de $1\,000 \text{ \AA}$ de largeur parsemées de taches blanches ; on peut donc penser que l'oxyde est constitué de feuillets, dont l'épaisseur est de $100 \text{ \AA}$, les deux autres dimensions atteignent $1000 \text{ \AA}$; les taches claires, dont le diamètre est de l'ordre de $10 \text{ \AA}$, sont des pores.

En conclusion, l'oxyde C K R V, comme l'oxyde N R V présente une texture analogue à celle d'une éponge dont les pores les plus petits échappent à l'examen par les rayons X et provoquent une brusque augmentation de la pente de la courbe représentant l'intensité diffusée, en deçà de $3^\circ 30' 2\theta$.

3°) Oxyde C K L V.

La surface de cet oxyde mesurée par la méthode de Porod est $85 \text{ m}^2/\text{g}$ et $160 \text{ m}^2/\text{g}$ par la méthode de B E T.

Le rayon moyen des pores n'étant que de $19,5 \text{ \AA}$, soit une valeur légèrement inférieure au rayon des pores les plus petits montrés par le crochet d'hystérésis de l'isotherme, nous avons poursuivi le calcul de la surface poreuse jusqu'à une pression relative correspondant à des pores de $10 \text{ \AA}$. La valeur obtenue est de $140 \text{ m}^2/\text{g}$, et on peut supposer qu'il existe des pores dont le rayon est inférieur à $10 \text{ \AA}$.

La valeur de R_o , $54 \text{ \AA}$, est encore inférieure à celle calculée dans les cas précédents, la plage de mesure de ce paramètre s'étendant de 2° à $4^\circ 2\theta$; la loi de Porod n'est alors suivie que dans un domaine restreint, et à partir de 4° .

Le cliché de microscopie électronique (CM_5) montre à la fois des petites particules, de 30 à $100 \text{ \AA}$ de diamètre et des ensembles plus importants dont les dimensions atteignent $1\,000 \text{ \AA}$.

En conclusion, comme dans les cas précédents, la texture de l'échantillon peut être qualifiée d'analogue à celle d'une éponge, l'augmentation de la surface mesurée par les rayons X étant due à la présence des particules isolées de faible dimension, aisément détectées par la méthode de Porod.

4°) Oxyde C C R A.

La surface de cet oxyde mesurée par la méthode de Porod est $60 \text{ m}^2/\text{g}$ et $120 \text{ m}^2/\text{g}$ par la méthode de B E T.

On constate que cet oxyde est très proche de l'oxyde C K R V, puisque le rayon moyen des pores est le même ($36 \text{ \AA}$) ainsi que la plage de mesure de R_0 ($1^\circ - 4^\circ$) et sa valeur numérique ($58 \text{ \AA}$).

Le cliché de microscopie électronique (CM_6) confirme cette hypothèse, on distingue sur ce cliché à la fois des ensembles de $1\,000$ à $2\,000 \text{ \AA}$ de diamètre et des particules isolées de 40 à $50 \text{ \AA}$.

Comme dans le cas de l'oxyde C K R V, l'oxyde C C R A est constitué en majeure partie d'ensembles importants, dont les dimensions atteignent $1\,000$ à $2\,000 \text{ \AA}$ et parcourues de capillaires dont les plus fins ont une dimension inférieure au pouvoir séparateur de la méthode de Porod et provoquent une importante augmentation de pente de la courbe expérimentale entre 2° et $4^\circ 2\theta$.

Examinons enfin le cas des solides figurant dans le tableau n° 13; ce tableau contient les oxydes frittés et comprimés.

1°) Oxydes N R A F.

Les 3 oxydes frittés présentent des surfaces spécifiques mesurées par la méthode de B E T qui sont soit inférieures soit égales à celles mesurées par la méthode de Porod.

L'oxyde n° 1 préparé à 330°C , a des surfaces spécifiques de $28 \text{ m}^2/\text{g}$ dans la mesure par les rayons X et $30 \text{ m}^2/\text{g}$ par la méthode de B E T; cette valeur relativement basse est due au fait que l'échantillon a séjourné 6 h à cette température; il ne contient pas de pores fermés et les deux méthodes de mesures donnent des résultats voisins. L'oxyde n° 2 préparé à 345°C , dont la surface mesurée par la méthode B E T n'est que $6 \text{ m}^2/\text{g}$ est donc fritté. Ce frittage se traduit par une fermeture des pores, puisque la surface mesurée par les rayons X n'a diminué que de 50 %.

Enfin l'oxyde n° 3 n'a plus une surface mesurée par adsorption d'azote que de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ mais il renferme encore des pores fermés, puisque la surface mesurée par les rayons X est $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

2°) Oxydes comprimés N L A C.

Ces oxydes sont obtenus par compressions de l'oxyde N L A à des pressions variant de 2 t à 15 t pour 3 cm².

Lorsque la force de compression n'est que 2 t, les deux méthodes de mesures conduisent à des résultats identiques et inférieures de 15 % à ceux obtenus pour l'oxyde N L A.

Par contre lorsque la force de compression atteint 15 t, la mesure par la méthode de Porod diminue moins que celle obtenue par la méthode de B E T puisqu'elle est de 50 m²/g contre 40 m²/g pour la seconde méthode ; il est donc logique de penser que cette différence de 10 m²/g correspond à la surface de pores rendus inaccessibles aux gaz par la compression et donc indécélables par la méthode de B E T mais facilement détectables par la méthode de Porod. Remarquons que le paramètre l_c correspondant à l'échantillon comprimé est égal à 180 Å, alors qu'il vaut 260 Å environ, pour l'oxyde initial, N L A.

Enfin pour ces deux derniers groupes d'oxydes, il est impossible de mesurer le paramètre R_0 en raison de sa valeur élevée, qui ne provoque qu'une très faible variation de pente aux angles moyens.



CONCLUSIONS GENERALES

-O-O-O-O-

Nous avons procédé à une étude comparée des théories de la diffusion centrale des rayons X.

Nous avons montré que par des raisonnements très voisins, Porod, Soulé et Debye étaient parvenus aux mêmes résultats, mais que l'hypothèse de ce dernier, permettant de donner, à priori, une expression mathématique de la fonction $\Upsilon(r)$, semblait fort hasardeuse.

Nous avons complété la loi de Porod représentant l'intensité diffusée en lui ajoutant un second terme, calculé par l'utilisation d'un théorème concernant la transformation de Fourier ; l'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I(s) = \frac{K S}{s^3} + \frac{K'S}{R_0^2 s^5}$$

Nous avons également contribué à l'étude d'un appareillage spécialement adapté à l'examen de la diffusion des rayons X aux faibles angles. Après avoir suivi de près sa réalisation, nous avons effectué sa mise au point définitive.

Cet appareil présente plusieurs originalités :

Les différents ensembles (source de rayons X, porte-monochromateur, fentes, système d'exploration) sont solidement fixés sur un même banc d'optique, ce qui assure au réglage une grande stabilité.

De plus, par le choix d'un tube de rayons X à foyer fin, d'un monochromateur sélectionné, nous avons pu obtenir un faisceau de rayons X très fin.

Enfin, le système d'exploration est un goniomètre spécialement conçu pour les déplacements très lents et dont le mode d'entraînement original assure aux mesures une précision et une fidélité qui atteignent quelques secondes d'angle.

Nous disposons ainsi d'un appareillage permettant d'obtenir avec une haute précision toute la courbe de diffusion centrale depuis $1'20''$ soit, en ap-

pliant la loi de Bragg à la radiation $K\alpha_1$ du cuivre, 5 000 Å jusqu'à $6^\circ 2\theta$ soit 15 Å.

Nous avons utilisé un système de comptage de précision permettant, en employant deux filtres seulement, de mesurer des énergies comprises entre 10 et 10^{10} c/mn et qui permet de séparer, par des comptages d'une durée raisonnable, la diffusion parasite de la diffusion due à l'échantillon.

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié des corps de faible densité électronique dont les surfaces spécifiques s'étendent de 0,2 à 700 m²/g. Dans la plupart des cas, nous avons constaté un accord très satisfaisant avec la méthode B E T. Dans un cas cependant, celui des verres microporeux, les deux méthodes ont conduit à des résultats sensiblement différents.

Dans une seconde partie, nous avons étudié comparativement au moyen des techniques d'adsorption d'azote, de la microscopie électronique et des rayons X une série de dix oxydes de nickel préparés de manière différente.

L'examen de la première série comportant des échantillons non poreux ou pourvus de gros pores, a montré une très bonne concordance entre les méthodes utilisées.

Celui de la seconde série composée de solides dont les pores ont des dimensions pouvant descendre au dessous de 10 Å, a montré que la méthode de Porod fournit des résultats très inférieurs à ceux de la méthode B E T. On a conclu, que comme dans le cas du verre microporeux, lorsque l'échantillon est constitué de particules de plusieurs centaines d'Å, percées de fins capillaires, les méthodes de diffusion centrale ne permettent pas de mesurer la surface totale.

Enfin l'étude de la troisième série d'oxydes, composée de solides comportant des pores fermés, a montré que la méthode de Porod permet de détecter facilement ces pores et que par conséquent les surfaces mesurées par le moyen des rayons X sont supérieures à celles obtenues par la méthode B. E. T.

Au cours de l'étude de ces oxydes, nous avons calculé les différents paramètres auxquels les rayons X permettent d'accéder.

Parmi ces paramètres, R_0 , tiré du terme complémentaire $\frac{K'S}{R_0^{2.5}}$ est le plus significatif.

Tout d'abord ce terme complémentaire permet d'améliorer sensiblement la concordance entre la courbe expérimentale et la loi théorique ; il permet ensuite de calculer une valeur de R_0 remarquablement constante dans un intervalle atteignant $2^\circ 2\theta$.

Nous avons remarqué que lorsque la plage angulaire de mesure R_0 est vaste, ce paramètre, qui est une moyenne des rayons de courbure des surfaces de séparation des phases, est petit, et l'échantillon contient souvent des micropores dont certains sont indécélables par la méthode de Porod.

D'une manière générale nous avons constaté une variation concomitante de R_0 et du rayon moyen des pores de l'échantillon.

Nous avons examiné ensuite la grandeur "a" introduite par la théorie de Debye. Pour cela nous avons tenu compte de la correction de hauteur du faisceau et nous avons tracé la courbe $I^{-2/3}$ en fonction de θ^2 ; d'après la théorie de Debye, cette courbe doit être une droite, et l'expression $(\frac{\text{pente}}{\text{ord. origine}})^{1/2}$ est égale à "a". D'après Debye, on obtient ainsi une expression mathématique de la fonction caractéristique qui s'écrit alors $\gamma(r) = \exp(-r/a)$.

Malheureusement, parmi les dix oxydes étudiés, il n'est arrivé que deux fois, que la courbe ainsi tracée soit une droite et que son ordonnée à l'origine soit positive.

Il nous a semblé que les raisons de ces difficultés sont à rechercher dans les hypothèses qui sont à la base de la théorie de Debye. En effet ce dernier admet, qu'il est possible d'assimiler la surface de séparation des phases à son plan tangent et qu'il existe néanmoins une probabilité non négligeable pour qu'un vecteur dont l'origine se trouve par exemple dans la matière ait son extrémité qui franchisse deux fois la zone de séparation du vide et du solide. Cette double supposition est évidemment difficile à admettre dans le cas de nos oxydes dont certains présentent de très petits pores.

Nous avons également calculé le paramètre l_c à partir de l'expression donnée par Porod :

$$2 \frac{\int_0^\infty \overline{I(s)} ds}{\int_0^\infty s \cdot \overline{I(s)} ds}$$

Les valeurs obtenues pour ce paramètre atteignent 500 à 600 Å dans le cas des oxydes dont nous avons qualifiée la texture de "spongieuse" et 200 à 300 Å pour ceux qui présentent des particules ; ce paramètre qui représenterait une moyenne des séquences de vide et de solides présentes sur une droite qui coupe l'échantillon serait donc très peu influencé par la présence des pores de faible rayon. Nous avons remarqué que les valeurs numériques obtenues sont très supérieures à celles obtenues par d'autres auteurs, mais cela s'explique par le fait que nous avons pu mesurer l'intensité diffusée très près du faisceau direct et que le terme prépondérant dans l'expression $\int \overline{I(s)} ds$ figurant au numérateur de l_c , est l'énergie diffusée dans les premières minutes d'angle.

Nous avons mesuré également, au moyen des rayons X, la porosité de l'échantillon qui est donnée par l'expression :

$$\Phi = \frac{2\pi \int_0^\infty s \cdot \overline{I(s)} ds}{7,16 \cdot 10^{-3} n_0 m \lambda^2 \int_{-\infty}^{+\infty} I_0 ds}$$

C'est une grandeur intéressante mais différente de celle que permet de mesurer l'adsorption d'azote, puisque dans le cas de l'oxyde H V dont l'isotherme ne présente pas de crochet d'hystérésis, les rayons X ont permis de conclure à la présence d'une porosité assez importante.

En conclusion, il nous semble que la surface spécifique, le paramètre R_0 et la porosité sont des grandeurs à étudier systématiquement dans l'investigation au moyen des rayons X ; le calcul de la fonction $\Psi(r)$ par transformation de Fourier de la courbe expérimentale semble également très prometteur, mais la mise au point du programme destiné à l'ordinateur, s'est révélée trop longue pour pouvoir être exposée ici.

Cependant, la description exacte de la texture d'une solide divisé est une entreprise si complexe, qu'il semble indispensable d'avoir recours à l'emploi conjugué des rayons X, des techniques d'adsorption d'azote et de microscopie électronique pour en obtenir une image représentative.



BIBLIOGRAPHIE

-O-O-O-

- (1) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Phys., 1930, 5, 473.
- (2) A. GUINIER, Ann. Phys., 1939, 12, 161.
- (3) G. FOURNET, Acta Cryst., 1951, 4, 293.
- (4) R. HOSEMANN, Z. Physik, 1939, 114, 133.
- (5) C.G. SHULL, L.C. ROESS, J. Appl. Phys., 1947, 18, 295.
- (6) P. DEBYE, H.R. ANDERSON, H. BRUMBERGER, J. Appl. Phys., 1957, 28, 679.
- (7) G. POROD, Kolloid Z., 1951, 124, 83 et 1952, 125, 51 et 109.
- (8) J.L. SOULE, J. Phys. Rad., 1957, 18, 90.
- (9) V. LUZZATI, Acta Cryst., 1960, 13, 939.
- (10) K.L. YUDOWITCH, J. Appl. Phys., 1949, 20, 174.
- (11) O. KRATY, H. SEKORA, Naturwiss., 1943, 31, 46.
- (12) J. HENKE, G.E.R. SCHULZE, Z. Kristallogr., 1959, III n° 3, 172.
- (13) A. GUINIER, G. FOURNET, C.R., 1948, 226, 656.
- (14) V. LUZZATI, R. BARO, J. Phys. Rad., Suppl. au n° 11, 22, 196 A.
- (15) H.D. BALE, P.W. SCHMIDT, J. Phys. Chem., 1958, 62 n° 10, 1179.
- (16) E.L. GUNN, J. Phys. Chem., 1958, 62, 928.
- (17) S. DURIF, J. Chim. Phys., 1963, 60, 816.
- (18) R. BARO, Thèse, Strasbourg, 1959.
- (19) J.W.M. DUMOND, Phys. Rev., 1947, 72, 83.
- (20) A. GUINIER, G. FOURNET, J. Phys. Rad., 1947, 8, 345.
- (21) O. KRATY, Z. Electrochem., 1954, 58, 49-53 et 918-923.
O. KRATY, Z. SKALA, Z. Electrochem., 1958, 62, 66.
O. KRATY, Angew. Chem., 1960, 62, 467.
O. KRATY, G. POROD, Z. SKALA, Acta Physica Austriaca, 1960, XIII.
- (22) W.W. BEEMAN, R.H. NEYNABER, Am. Phys. Soc., 1954 n° 17.
Phys. Rev., 1954, 95, 617.

- (23) J.W. ANDEREGG, W.W. BEEMAN, Phys. Rev., 1952, 87, 186.
- (24) B.L. BECK, E.L. GUNN, Rev. Sci. Instr., 1959, 662.
- (25) H. LIPSON, J.B. NELSON, D.P. RILEY, J. Sci. Instr., 1945, 22, 184.
- (26) I. FANKUCHEN, M.H. JELLINEK, Ann. Phys. Soc., 1945, D.5.
Phys. Rev., 1945, 67, 201.
- (27) J.W.M. DUMOND Rev. Sci. Instr., 1950, 21, 188.
- (28) A. GUINIER, G. FOURNET, C.R., 1948, 226, 656.
- (29) S. HAGSTROM, K. SIEGBAHN, J. Ultrastr. Res., 1960, 3, 401.
- (30) A. GUINIER, G. FOURNET, Small Angle Scatt. of x rays,
J. WILEY and Sons, New-York, 1955, p. 92.
- (31) D. WEIGEL, B. IMELIK et P. LAFFITTE, Bull. Soc. Chim., 1962, 345
et 545.
- (32) EMMETT, Catalysis I, 1954, (Reinold Publishing Corp.).
- (33) BRUNAUER, The adsorption of gases and vapors, Oxford University
press, London, 1953.
- (34) PIERCE, J. Phys. Chem., 1953, 57, 149.
- (35) HALSEY, J. Chem. Phys., 1948, 16, 931.
- (36) B. IMELIK, J. FRANCOIS-ROSETTI, Bull. Soc. Chim., 1957, 24, 153.
- (37) M. PROST et J. ROBIN, C.R. Acad. Sci., 1963, 257, 1097.
- (38) A. MERLIN, S.J. TEICHNER, C.R. Acad. Sci., 1953, 236, 1892.
Bull. Soc. Chim., 1953, 914.
- (39) H. WILSDORF, Naturwiss. 1948, 35, 313.
- (40) Y. CAUCHOIS, T.J. TIEDENA, W.G. BURGERS, Acta Cryst. 1950, 3,
372.
- (41) G. POROD, Kolloid Zeit. 1953, 133, 16.



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

DIFFUSION DES RAYONS X PAR EFFET COMPTON.

Vu :

Les membres du Jury,

MM. M. PRETTRE
A. GUINIER
Ch. EYRAUD
B. IMELIK
D. WEIGEL

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 13 Août 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Novembre 1964

